# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 1er JUIN 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

#### PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le Président signale à l'Académie la présence de Sir Alfred Egerton, Membre de la « Royal Society », Professeur honoraire à l'Université de Londres. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

## CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

M. le Président annonce le décès, survenu à Glimmen, Pays-Bas, le 29 avril 1959, de M. Нідмак Јонаниев Васкек, Correspondant pour la Section de Chimie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. Marcel Delépine.

- M. Louis de Broclie dépose sur le Bureau la Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs pour l'an 1960, publiée par le Bureau des longitudes.
- M. Louis Hackspill présente un Ouvrage de la Collection Euclide dont il dirige la Section de Chimie. Celui-ci est intitulé : Traité de Chimie biologique, par Louis Genevois, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, et comporte trois volumes, au total 880 pages. Il s'adresse en premier lieu aux étudiants des Facultés des Sciences et aux élèves des Écoles Supérieures de Chimie.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

par M. Paul Brien, le volume I des Résultats de deux missions zoologiques Cemubac (Centre scientifique et médical de l'Université libre de Bruxelles en Afrique Centrale) au Stanley-Pool, 1957-1958, écrit en collaboration avec MM. Max Poll et Jean Bouillon;

par M. Georges Kuhnholtz-Lordat, une collection de tirages à part de ses travaux d'Agronomie et plusieurs Ouvrages parmi lesquels : 1º La Terre incendiée, essai d'Agronomie comparée; 2º Précis de Phytogénétique. Préface de M. Pierre-Paul Grassé; 3º L'écran vert; 4º Contribution à la mise en valeur de la costière du Gard (Étude du milieu), en collaboration avec MM. Jean Bordas, J. Long, Paul Marcelin, Paul Marres et J.-P. Nègre; 5º Hommage au Professeur G. Kuhnholtz-Lordat.

- M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1° Suggestions to authors of the Reports of the United States Geologica Survey. Fifth Edition.
- 2º Jubilee publication in the commemoration of Professor H. Fujimoto sixtieth birthday.

# ÉLECTIONS, COMMISSIONS, PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS.

M. Jean Piveteau, est désigné pour représenter l'Académie -à la IVe Session du Congrès Panafricain de Préhistoire, qui se tiendra à Léopoldville, du 22 au 29 août 1959.

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOLOGIE. — Sur la « fenêtre » de Castelvecchio (Alpes Maritimes italiennes). Note de MM. Jean-Paul Bloch, Paul Fallot et Marcel Lanteaume.

Dès 1910, J. Boussac (¹), (²) signala dans la région de Castelvecchio l'apparition de «Flysch calcaire», nummulitique en fenêtre sous une série briançonnaise. Rovereto (³) admit l'existence d'une fenêtre mais attribua la série chevauchante à la Nappe du Grand Saint-Bernard. Récemment, Streiff (³) considéra que le Flysch est simplement effondré, en graben, au milieu des terrains qui l'encadrent.

Les investigations menées dans les Alpes Maritimes italiennes par deux d'entre nous (P. F. et M. L.) les obligèrent à examiner à nouveau la région de Castelvecchio, avec le troisième signataire de cette Note (J. P. B.) qui a, de son côté, entrepris l'étude des Alpes Ligures. Nos observations en commun portèrent en 1957 sur la zone comprise dans le périmètre suivant : Poggio Balestrino, Monte Pesalto, Cisano sul Neva, Monte Areno, Monte Alpe. En 1958 l'un d'entre nous (J. P. B.) les étendit vers le Nord-Ouest jusqu'au Monte Galero. Encore que fragmentaires, nos levés au 25 000° apportent des données concrètes sur ce problème.

1. L'age des schistes gréso-calcaires. — L'étude d'échantillons recueillis tant aux abords de Zuccarello que dans la région de Bergalla révèle des débris de Nummulites, d'Orthophragmines et de Lithothaminum. Si cette série est donc en partie éocène, il n'est pas encore possible de préciser si elle comporte, en outre, des niveaux plus anciens ou plus récents. Sous cette réserve nous la qualifierons ici de nummulitique. Toujours schisteuse, elle affleure dans la vallée du Torrente Neva, à l'amont de Zuccarello et, vers l'Est, dans la vallée du Rio del Ponte en direction de Barescione.

2. Encadrement des affleurements de la série gréso-calcaire. — Le Nummulitique gréso-calcaire est dominé, au Nord du Rio del Ponte et au Nord-Est du Torrente Neva, par des crêtes escarpées régnant depuis le Poggio Balestrino jusqu'au col San Bernardo, par le Poggio dell'Arpe, Rocca Pian de Prati, le Bric Arzenna et le Bric Schenasso. La série qui les constitue comporte du Permien, du Werfénien, surtout gréseux, et 2-300 m de calcaires et dolomies rapportées au Trias.

Au Midi, les schistes gréso-calcaires sont limités et dominés par des

formations surtout dolomitiques et calcaires qui culminent au Sud du Rio del Ponte, au Monte Acuto (747 m), au Poggio Grande (802 m) puis, à l'Ouest du Torrente Neva, au Monte Arena, au Monte Alpe (1056 m) et au Monte Galero (1708 m) dont le versant oriental domine le col San Bernardo. Cet élément méridional est constitué par du Permien, du Werfénien gréseux, un Trias calcaréo-dolomitique, du Rhétien et du Lias dont la base, sinémurienne, était d'ailleurs bien connue. Sa série ne paraît différer de celle de l'élément septentrional que par le fait qu'elle se complète de Lias.

- 3. Rapports des schistes nummulitiques avec leur encadrement. Les contacts cartographiés en commun (1957) nous ont montré que les couches nummulitiques sont incontestablement chevauchées par les séries qui les encadrent, l'ensemble étant affecté de quelques anticlinaux et synclinaux.
- a. Bassin du Rio del Ponte. Les schistes gréso-calcaires constituent depuis Barescione jusqu'au col de San Antonio une bande occupant le lit du Rio del Ponte, constituant le bas de son versant sud et la bonne moitié de son versant nord. Leur affleurement s'élargit vers le bassin de réception du torrent à hauteur des hameaux de Cuneo et de Bergalla.

Au versant nord, ils supportent la masse dolomitique formant l'arête Poggio Balestrino-Rocca Pian di Prati et le massif dominant Castelvecchio à l'Est. Au Nord du hameau de Poggio di Balestrino, une lame de schistes permiens s'intercale au contact des deux formations.

Localement, des masses de Werfénien et surtout de Trias dolomitique reposent contre ou sur le Nummulitique du versant, en contrebas de Poggio et de Balestrino. Elles pourraient représenter les restes d'un repli de la série chevauchante a raboté à sa base.

Le versant méridional du vallon sera évoqué § a.

b. Abords du col de San Antonio. — En tête du bassin du Rio del Ponte et au col de San Antonio qui le sépare de celui de Castelvecchio les schistes gréso-calcaires s'étendent d'Ouest en Est par le col, chevauchés au Nord par le Trias de la Rocca Pian di Prati, au Sud, par celui de Rocca Grande (massif de Poggio Grande).

Mais le Tertiaire ne règne pas partout dans le bassin de réception du Rio del Ponte. Grâce à une élévation d'axe vers l'Ouest, apparaissent sous lui des éléments de son

substratum, dont il sera traité plus loin.

c. Bassin de Castelvecchio-Col San Bernardo. — Le Torrente Neva s'écoule du Nord-Ouest au Sud-Est. Entre des versants de terrains secondaires appartenant aux éléments chevauchants, le fond de sa vallée entame, des abords du col San Bernardo jusqu'à l'issue nord de Zuccarello la même formation tertiaire à laquelle appartiennent en particulier le versant de Vecersio, l'éperon de San Bernardo de Vecersio, le bas de celui de Castelvecchio, les abords de Stra et d'Erli.

Au versant nord-est, entre la Rocca Pian de Prati et le col San Bernardo, la superposition du Trias aux schistes gréso-calcaires est manifeste, notamment entre le col de San Antonio et le petit sommet formant la terminaison de la crête de San Bernardo di Vecersio (en 30,5/87, feuille Zuccarello de la carte italienne au 1/25 000°).

Entre ce sommet et le virage du km 5 de la route menant de Castelvecchio au col de la Bormida, le contact est masqué par les éboulis. A la borne 5, le Werfénien dessine un synclinal au Nord duquel son substratum permien se dégage et règne jusqu'au pied de la

Rocca Barbena qui est constituée par du Trias.

Le contact anormal entre les schistes gréso-calcaires et la série chevauchante s'observe clairement entre ledit km 5 et le pied sud du Bric Schenasso, dessinant des « rentrants » à chaque vallon affluent (Rio Vernea, Rio Collarea, région de Le Volte). Localement, à la base des dolomies, s'intercale du Werfénien (entre Costa et le Bric Azenna), voire une lame de Permien au-dessus de Berioli.

La coupure du Rio Collarea montre qu'au Nord du Bric del Vigio le Trias chevauchant est affecté d'un anticlinal déversé dont le cœur de Permien se prolonge jusqu'à Cerri. Les couches de ce pli reposent par la tranche sur les schistes gréso-calcaires.

Enfin, plus au Nord-Ouest encore, le Trias du Pizzo della Croce repose aux environs de Casa Volpe sur ces mêmes schistes. Le contact se poursuit jusqu'au Bric Schenasso où le Permien s'y intercale de nouveau.

En tête du haut Torrente Neva, le Tertiaire occupe les versants des Case Corrado, à l'Est, des Case Mattia et Pigliana, à l'Ouest. Il atteint le Sud du Poggio Coppa d'Oro (sous le lacet du km 8 de la route), puis les Case Lisotti et Nanin, dans le vallon du Barchetto. Il disparaît au bas du bassin de réception de ce ruisseau, sous la masse des brèches du Galero.

Nous n'avons plus identifié le contact anormal dans la région du col San Bernardo entre le Bric Schenasso et le Poggio Coppa d'Oro. Le sort et les limites des schistes nummulitiques au versant septentrional du col nous sont encore inconnus.

Les contacts entre les schistes nummulitiques et l'élément sud ne sont pas moins nets et montrent.

a. Bassin du Rio del Ponte. — Le versant sud de ce ravin est principalement entaillé dans les dolomies subordonnées au Lias du Poggio Grande. Le contact anormal entre leur base et les schistes gréso-calcaires s'observe dans la forêt, entre la Casa Cantarana et le confluent du Rio del Ponte avec le ruisseau descendant de Balestrino.

Des lambeaux de Werfénien apparaissent localement entre dolomies et Nummulitique. En tête du Torrente del Ponte, le contact s'observe à l'Est de Rocca Grande (721 m), puis au Nord de ce sommet.

b. Bassin du Torrente Neva. — Depuis cette roche, vers le Sud-Ouest, le Tertiaire, pendant au Sud, disparaît sous les dolomies prolongeant celles du massif de Poggio Grande, qui forment l'éperon de la Croce di Torrassa et se prolongent par le petit mamelon du château de Zuccarello. Le contact passe immédiatement au Nord de ce village, à l'Ouest duquel il est coupé par le Torrente Neva. Il sinue en contrebas de l'arête du Monte Alpe, par l'éperon du Poggio-Monfalcone pour s'abaisser vers le Nord non loin du torrent.

Mais dans ce versant broussailleux, les choses ne sont peut-être pas aussi simples qu'elles le paraissent. Selon l'un de nous (J. P. B.) il semblerait qu'un lambeau avancé de la série chevauchante du Nord vienne s'intercaler entre les schistes tertiaires et le complexe surincombant du Galero.

Ainsi, 5 km au Nord-Ouest de Zuccarello, dans le ravin du Rio Bossolasco, a-t-il observé, sur le Nummulitique, des grès et quartzites du Werfénien et du Trias dolomitique appartenant à la série du Nord et supportant l'énorme masse conglomératique du Monte delle Gettine (IIII m) qui est un contrefort du Galero et appartient à l'élément sud.

Ces premières observations établissent donc que, de Zuccarello aux abords du col San Bernardo, puis dans le haut Rio del Ponte, les schistes gréso-calcaires en partie nummulitiques apparaissent en fenêtre sous un ensemble chevauchant, principalement constitué de Trias.

Qu'il s'agisse d'une seule série en recouvrement, formée tant des éléments du Nord que du Sud de la fenêtre, ou du dispositif plus complexe envisagé ci-dessus (J. P. B.), l'essentiel est la constatation de la superposition tectonique visible du Secondaire au Tertiaire sur une extension de plus de 6 km du Nord-Ouest au Sud-Est et de 5 à 6 km d'Ouest en Est.

4. LE SUBSTRATUM DES SCHISTES NUMMULITIQUES. — La série subordonnée au Tertiaire est visible en quelques endroits.

1º Le Trias constituant le Poggio Balestrino et son sommet 539 repose au Sud et au Sud-Est sur les schistes gréso-calcaires. Vers l'Est ces schistes, réduits à 30-40 m d'épaisseur, reposent à leur tour sur un élément qui comporte des calcaires marmoréens bleus, surmontant du Trias dolomitique. Au revers nord du Poggio Balestrino les éboulis masquent les contacts. Il semble cependant que les schistes gréso-calcaires se pincent entre l'unité septentrionale chevauchante et ce substratum et que, notamment au Nord du col séparant le Poggio Balestrino du Poggio dell'Arpe, les deux unités reposent l'une sur l'autre avec, à cet endroit même, l'intercalation d'un mince coussinet de schistes gréso-calcaires.

La série subordonnée comporte, outre des calcaires et dolomies, des calcaires marmoréens que nous ne connaissons pas dans l'élément chevauchant.

- 2º Dans le bassin de réception du Rio del Ponte, à l'Ouest de Bergalla, pointe au milieu des schistes gréso-calcaires un élément subordonné comportant du Werfénien sur lequel reposent des calcaires marmoréens recristallisés totalement stériles qui paraissent lui être liés stratigraphiquement. Nous ignorons encore si cet ensemble subordonné est enraciné et s'il est l'équivalent du substratum de Poggio Balestrino dont il possède, semble-t-il, les calcaires marmoréens.
- 3º Entre Castelvecchio et Erli un élément déjà souvent décrit apparaît en anticlinal sous les schistes gréso-calcaires. Il comporte du Permien, du Werfénien et des calcaires marmoréens plus ou moins noduleux, de couleur rose ou crème, que d'aucuns attribuent au Trias ce qui est peu vraisemblable, d'autres au calcaire de Guillestre. La présence d'une passée de schistes écrasés entre le permo-werfénien et le calcaire interdit de préciser leurs rapports originels.

Avec J. Boussac et Rovereto, nous estimons que cet élément apparaît bien sous les schistes gréso-calcaires qui le recouvrent. Mais là encore, on ignore s'il est enraciné sur place ou emballé dans le Nummulitique.

- 4º Au virage de Berioli, un rocher de Werfénien supporte à la route même un placage de calcaire marmoréen. Peut-être s'agit-il d'un bloc exotique emballé dans les schistes tertiaires.
- 5º A l'Ouest du ravin de Gazzo, les schistes gréso-calcaires, surmontés à Casa Volpe par les dolomies chevauchantes, coupent obliquement la crête du Pizzo della Croce. Ils reposent, en pendant au Nord, sur des calcaires marmorisés sous lesquels pointe le Werfénien de Rocca della Merla (754) disposé en un synclinal déversé au Sud.

Sur le prolongement de ce pli, de Cerisola au Pian dei Fiori, règnent de petits replis déversés au Sud-Ouest formés de grès apparemment werféniens et de calcaires marmoréens, pinçant des synclinaux de schistes gréso-calcaires. Ces accidents se retrouvent avec leurs marbres, i km au Nord-Ouest, en lames dans le Nummulitique, dans le ravin de Barchetto. Les schistes tertiaires qui les enveloppent, du Sud-Ouest de Cerisola au Pian dei Fiori, se relient à ceux des Case Nanin et de tout le bassin de réception du Torrente Neva.

6º La lame de Vecersio représente un cas particulier. En contre bas de Vecersio, entre San Bernardo di Vecersio et le pied nord de l'arête de la Croce di Torrassa, les schistes gréso-calcaires laissent apparaître une lame de calcaires marmoréens de tons bleu et crème, d'âge indéterminé, qui peut représenter une lentille calcaire insérée stratigraphiquement dans cette formation ou au contraire un élément allochtone.

Cette lame mise à part, toutes les formations subordonnées aux schistes gréso-calcaires comportent, des abords de Balestrino au revers sud du col San Bernardo, du Werfénien surmonté de calcaires marmorisés. Les couches à faciès de Guillestre qui les accompagnent au Sud-Ouest de Castelvecchio leur confèrent un cachet briançonnais indubitable; mais rien ici ne permet de préciser ni leur âge ni si elles sont en place ou charriées.

6. Conclusion. — Sans entrer dans plus de détails nous pouvons considérer comme vérifiées les vues anciennes de J. Boussac, et y ajouter quelques précisions.

Dans la région comprise entre Zuccarello et le col San Bernardo, la superposition spectaculaire de l'ensemble chevauchant à la série gréso-calcaire est hors de doute. Il en est de même vers l'Est, dans le haut bassin du Rio del Ponte.

Le terme de « fenêtre » peut donc s'appliquer à ce dispositif, sous ces réserves qu'au Nord du San Bernardo nous ne savons, faute d'y avoir été, ni ce que devient la série tertiaire, ni l'extension et le mode de gisement de la série chevauchante. Vers l'Est, la série schisto-calcaire échappe en l'air à l'Orient et au Nord du Poggio Balestrino, et son extension comme ses limites septentrionales restent aussi à cartographier.

Le substratum secondaire des schistes nummulitiques ne laisse voir que des termes stratigraphiques peu nombreux, mais auxquels l'apparition de calcaires ressemblant à ceux de Guillestre confère un caractère qui les distingue de la série chevauchante.

Quant aux éléments charriés, leur partie méridionale présumée frontale, se relie à la longue bande de formations mésozoïques qui règne, vers l'Est, jusqu'au Nord de Ceriale et qui, au Nord-Ouest, se prolonge par le Galero vers la zone de l'Antoroto, avec laquelle ses rapports tectoniques restent à préciser.

Si, dans la région étudiée ici, le Tertiaire apparaît incontestablement en fenêtre, nous ne possédons encore aucune donnée valable sur les rapports des éléments charriés, entre eux, avec le Permien du Monte Guardiola, avec les gneiss affleurant à l'Est du Monte Barbena ou avec les puissantes masses de Trias du massif du Monte Ravinet.

De minutieuses recherches futures dans ces secteurs pourront seules dire si les éléments chevauchants définis ci-dessus forment une nappe au sens strict du terme, ou s'il s'agit de débris de la couverture du massif gneissique et permien de Bardineto, simplement décollés et déplacés vers le Sud.

- (1) J. Boussac, Comptes rendus, 151, 1910, p. 1163.
- (2) J. Boussac, Mém. Serv. Carte géol. Fr., 1912.
- (3) G. ROVERETO, Mem. Soc. Geol. Ital., 2, 1939.
- (4) P. Streiff, Zur Geologie des Finalese (Thèse, Zurich, 1956).

GÉOLOGIE. — Mesures d'âge de monazites de Madagascar. Note (\*) de MM. Louis H. Ahrens, Henri Besairie et Aluyn J. Burger.

Six échantillons de monazite ont été étudiés au National Physical Research Laboratory de Prétoria. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	Concentration (poids %).			Composition isotopique Pb.				Age calculé (millions d'années).				
N°.	U.	Th.	Pb.	Rad Pb.	$\frac{206}{204}$ .	$\frac{207}{204}$ .	$\frac{208}{204}$ .	Age adopté.	Pb207 Pb206	$\frac{Pb^{207}}{U^{235}}.$	$\frac{Pb^{206}}{U^{238}}$	$\frac{Pb^{208}}{Th^{232}}.$
1	$0,257$ $\pm 0,002$	7,71 ±0,02	0,196 ±0,002	95,7	760 ±15	65 ±1	6820 ±140	850 ±40	830 ±40	590 ±50	530 ±50	500 ±50
2	0,201 ±0,002	6,24 $\pm 0,02$	0,213 ±0,003	95,2	157 ± 3	$25,5 \\ \pm 0,4$	1 660 ± 40	900 ±40	920 ±50	660 ±50	580 ±50	660 ±50
3	0,109 ±0,002	$12,86 \pm 0,02$	$0,262 \\ \pm 0,003$	98,6	136 ± 4	22,8 ±0,7	4935 ±150	600 ±30	600 ±30	430 ±40	400 ±40	430 ±40
4	0,141 ±0,002	7,88 ±0,02	$0,172 \\ \pm 0,002$	98,3	251 ± 5	29,1 $\pm 0,5$	4100 ± 80	550 ±30	510 ±40	480 ±40	470 ±40	450 ±40
5	$0,237$ $\pm 0,002$	$10,00 \\ \pm 0,02$	0,099 ±0,002	99,4	850 ±25	$65,0$ $\pm_2$	10620 ±300	550 ±30	560 ±40	260 ±40	220 ±40	200 ±40
6	0,174 ±0,002	$3,18$ $\pm 0,02$	0,031 ±0,002	94,6	243 ± 4	28,4 ±0,5	1 080 ± 20	550 ±30	470 ±40	240 ±40	220 ±40	160 ±40

- 1. Mananjary. Monazite alluviale recueillie à l'embouchure du fleuve Mananjary (côte Sud-Est) qui draine les formations gneissiques et micaschisteuses localement granitisées des groupes aurifères (Ampasary et Vohilava) du Système du Vohibory. La monazite provient des granites et non des schistes cristallins. Nous avons dans la même région un âge conventionnel de 2140.106 années pour la galène d'Andrambo associée à la minéralisation aurifère. Il y a là une granitisation très postérieure au vieux cycle orogénique.
- 2. Vohimena. Monazite extraite par préparation mécanique du granite très folié du mont Vohimena (3 km Est de Tranomaro, district de l'Androy, extrême Sud), interstratifié dans les leptynites et pyroxéno-wernéritites du groupe de Tranomaro (Système Androyen), en bordure ouest des chaînes anosyennes granito-charnockitiques. La monazite du col du Manangotry, pegmatoïde dans les granites anosyens de la même région, a donné un âge de 1150.106 ± 350 années dont la large limite d'erreur englobe les 900.106 du Vohimena. Il est à remarquer que le mont Vohimena est au cœur de la zone à thorianite dont l'âge est fixé par d'excellentes mesures à 485.106 années. Sur le flanc est des chaînes anosyennes, dans le même système Androyen, la monazite d'Ambohangitelo (n° 5) donne 550.106 années.

- 3. Inoa. Monazite alluviale issue d'une zone radioactive localisée par prospection aérienne à une quarantaine de kilomètres au Sud-Ouest de Betroka (Sud de l'île). Nous sommes là dans les schistes cristallins du groupe d'Ampandrandava (Système Androyen) renfermant de nombreuses veinules pegmatitiques à monazite. Il y a, au voisinage, des pyroxénites à thorianite de 485.10° années.
- 4. Kalambatitra. Monazite alluviale dérivée du gros massif des granites kalambatréens au Sud-Est de Betroka. Ces granites, non charnockitiques, se rattachent à la grande série des granites stratoïdes pour lesquels nous avons de nombreux âges apparents de zircons (Pb/x) de 550.10° années.
- 5. Ambohangitelo. Monazite extraite par préparation mécanique d'un type particulier de filon pegmatitique renfermant des lentilles uniquement constituées de monazite et d'apatite grenues. Ces filons recoupent les leptynites du groupe de Fort-Dauphin (Système Androyen) à 65 km au Nord de cette localité, en bordure orientale des chaînes anosyennes granito-charnockitiques.
- 6. Mananjeba. Monazite dérivée du granite du massif de la Mananjeba (district d'Ambilobe, Nord de l'île) qui, d'après J. de Saint-Ours, est intrusif dans le Système du Graphite.

Les âges obtenus se groupent autour de deux valeurs : 875.106 et 550.106 années. Les différents rapports isotopiques ne sont pas concordants. Les divergences résultent surtout de la petite taille des cristaux qui, alluviaux ou en place, ont été soumis à des altérations superficielles qui s'exagèrent en milieu latéritique.

Il a déjà été reconnu à Madagascar un cycle pegmatitique bien daté de 485.106 années par d'excellentes mesures (1), (2). Le physicien insiste sur le fait que l'approximation des quatre dernières déterminations donnant le nombre moyen de 550.106 est insuffisante pour séparer cet âge de celui de 485.106 et que leur âge réel pourrait être compris entre 485 et 600.106 années.

Les recherches récentes ont mis en évidence une granitisation stratoïde très généralisée (à laquelle appartient le Kalambatitra nº 4) dont les zircons ont fourni en plusieurs points, répartis dans toute l'île, des âges apparents (Pb/ $\alpha$ ) s'échelonnant entre 480 et 600.106 années (3), (4). On retrouve ici, malgré les défauts de la méthode (5), une imprécision du même ordre. Une marge d'erreur semblable est d'ailleurs donnée par la méthode du strontium pour les lépidolites de la Sahatany avec 550 et 650.106 années.

L'observation géologique montrant que les minéraux de 485.106 années (uraninite et thorianites) n'ont pas de liaisons avec cette granitisation stratoïde, il est probable que cette dernière peut se rapporter à un cycle plus ancien qui correspondrait à la dernière orogénèse majeure.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la géochronologie isotopique de Madagascar s'établit ainsi qu'il suit, en millions d'années :

485: Cycle pegmatoïde à béryl et columbite, minéralisation en thorianite (4).

550? : Cycle possible pour une granitisation stratoïde généralisée, souvent à orthite, et qui correspondrait à une orogénèse majeure. Des recherches sont nécessaires pour séparer indubitablement ce cycle de celui de 485.

875 : Granitisation et charnockitisation : chaînes anosyennes, côte Sud-Est.

1125 : Age conventionnel (6). Minéralisation cupro-plombifère du complexe granitique d'Ambatofinandrahana intrusif dans la série des cipolins. Le granite des Vavavato (Antsirabé) et les granites filoniens dits « Ambatomiranty » ont donné des âges apparents sur zircon de 1050 (7).

1890 : Age conventionnel de la minéralisation plombifère du district de Tsaratanana (centre Nord), intrusive dans le Système du Vohibory.

2140 : Age conventionnel de la minéralisation aurifère du Système du Vohibory sur la côte Sud-Est à Andrambo (district de Mananjary).

2420 : Monazite d'Antsirabé associée à la minéralisation aurifère du Système du Graphite. Orogénèse majeure des vieux systèmes.

Les réserves d'usage doivent être faites en ce qui concerne les âges conventionnels, en particulier pour les plombs de constitution isotopique anormale du district de Tsaratanana. Les deux derniers nombres, 2140 et 2420, se rapportent à des minéralisations aurifères présentant bien des similitudes et se poursuivant en continuité du Système du Vohibory dans le Système du Graphite (groupes d'Andriba et de Maevatanana); on peut donc rattacher à 2420 l'âge conventionnel de 2140.

- (\*) Séance du 20 mai 1959.
- (1) A. Holmes et H. Besairie, Mém. Inst. Scient. Madag., D, 4, 1954, p. 191.
- (2) A. Holmes et J. Cahen, Acad. Roy. Sc. Col., nouv. série, 5, no 1, Bruxelles, 1957.
- (3) M. Roques, Comm. Congrès Géol. Int., Mexico, 1956.
- (4) H. Besairie, Rap. Ann. Serv. Géol. Madag., 1958, p. 19.
- (5) M. ROUBAULT et R. COPPENS, Comptes rendus, 246, 1958, p. 137.
- (6) H. Besairie, P. Eberhardt, F. Houtermans et P. Signer, Comptes rendus, 242, 1956, p. 317; 243, 1957, p. 544.
  - (7) L. Delbos, Thèse, Clermont, 1957.

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — Sur l'interpolation par polynomes à plusieurs variables. Note (\*) de M. Мівко Sтојакоvić, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une Note récente (1) nous avons donné la formule d'inversion explicite

$$V_n^{-1} = S_n V_n^{\mathsf{T}} \mathbf{L}_n,$$

de la matrice vandermondienne  $V_n$  où  $V_n^T$  est la transposée de  $V_n$ ,  $S_n$  la matrice triangulaire et  $L_n$  la matrice diagonale définies dans ladite Note. Si

$$\begin{cases} a = [a_0, a_1, \dots, a_n]^T, \\ \mathbf{N} = [1, x, \dots, x^n]^T, \\ \mathbf{N}_0 = [y_0, y_1, \dots, y_n]^T, \end{cases}$$

sont les vecteurs colonnes, alors d'après notre Note antérieure, si

$$y = f(x) = X^{\mathsf{T}} d$$

est le polynome d'interpolation qui pour  $x = x_{\nu}$  a la valeur  $y = y_{\nu}$ ,  $\nu = 0, 1, \ldots, n$ , on aura

$$a = V_n^{-1} \lambda_0,$$

et

(5) 
$$y = f(x) = X^{\mathsf{T}} \mathbf{V}_n^{-1} \mathbf{X}_0 = X^{\mathsf{T}} \mathbf{S}_n \mathbf{V}_n^{\mathsf{T}} \mathbf{L}_n \mathbf{N}_0,$$

ce qui est la nouvelle formule d'interpolation proposée dans notre Note.

Nous donnons ici les formules semblables d'inversion des matrices qui correspondent au problème le plus général d'interpolation par polynomes à plusieurs variables.

Voici d'abord quelques notions préliminaires indispensables dans ce qui suit.

Définition 1. — Soit  $A_n$  la matrice d'ordre  $n \times n$  définie sur le corps K de scalaires  $\alpha$ ,  $\beta$ , .... Alors

$$\mathfrak{Q}_m \mathbf{A}_n \stackrel{\mathrm{def}}{=} [\alpha_{ij}]$$

ou

$$\mathbf{z}_{ij} = \begin{cases} \text{la matrice z\'ero d'ordre } n imes n & \text{si } i \neq j; \\ \Lambda_n & \text{si } i = j. \\ (i, j = 1, 2, \ldots, m). \end{cases}$$

D'après cette définition l'anneau de toutes les matrices carrées  $A_n$  est isomorphe (pour un nombre déterminé m) au sous-anneau  $\{\mathcal{Z}_m A_n\}$  de l'anneau de toutes les matrices d'ordre  $mn \times mn$ .

En appliquant l'opérateur  $\mathfrak{D}_m$  au scalaire  $\alpha$  du corps K, on voit que  $\mathfrak{D}_m \alpha$  est la matrice diagonale d'ordre  $m \times m$  avec l'élément  $\alpha$  dans la diagonale principale. On appelle souvent cette matrice « la matrice scalaire ». On sait d'ailleurs que  $\{\mathfrak{D}_m \alpha\}$  (pour m déterminé) est le corps isomorphe au corps K.

Définition 2. — Soit  $A_n = [\alpha_{ij}]$  la matrice d'ordre  $n \times n$  définie sur K,

alors

$$\mathfrak{Im}_m \mathbf{A}_n \stackrel{\text{def}}{=} [\mathfrak{Q}_m \alpha_{ij}] \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, n).$$

On voit que d'après cette définition on peut traiter  $\mathfrak{M}_m A_n$  comme une matrice définie sur le corps des matrices scalaires  $\mathfrak{D}_m \alpha$ . Remarquons encore que le sous-anneau  $\{\mathfrak{M}_m A_n\}$  de l'anneau de matrices d'ordre  $mn \times mn$  est lui aussi isomorphe à l'anneau de toutes les matrices  $A_n$  (et donc isomorphe au  $\{\mathfrak{D}_m A_n\}$ ).

Théorème 1:

$$\mathfrak{M}_m(\mathbf{A} + \mathbf{B}) = \mathfrak{M}_m \mathbf{A} + \mathfrak{M}_m \mathbf{B},$$
 $\mathfrak{M}_m(\mathbf{A}\mathbf{B}) = \mathfrak{M}_m \mathbf{A} \mathfrak{M}_m \mathbf{B},$ 
 $(\mathfrak{M}_m \mathbf{A})^{-1} = \mathfrak{M}_m \mathbf{A}^{-1},$ 
 $\mathfrak{M}_m(\mathfrak{M}_n \mathbf{A}) = \mathfrak{M}_{mn} \mathbf{A},$ 

le même étant valable aussi pour l'opérateur  $\mathfrak{D}_n$  resp.  $\mathfrak{D}_m$ .

Donnons maintenant les formules d'interpolation par polynomes à trois variables, les formules pour le cas général se déduisant alors de ces formules par une analogie naturelle.

Soit

(6) 
$$u = \varphi(x, y, z) = \sum_{y=0}^{y-1} \sum_{y=0}^{y-1} \sum_{\theta=0}^{z-1} b_{y\mu\theta} x^{y} y^{\mu} z^{\theta},$$

le polynome à trois variables x, y, z qui pour  $x = x_i, y = y_i, z = z_i$  a la valeur  $u = u_{ijk}$ ;  $i = 0, 1, \ldots, p-1$ ;  $j = 0, 1, \ldots, q-1$ ;  $k = 0, 1, \ldots, r-1$ .

Définition 2. — Désignons par b (resp. par U, resp. par U<sub>0</sub>) le vecteur colonne dont les éléments  $b_{\nu\mu0}$  (resp.  $x^{\nu}y^{\mu}z^{0}$ ; resp.  $u_{\nu\mu0}$ ) sont ordonnés par l'ordre lexicographique des couples d'indices  $\nu$ ,  $\mu$ ,  $\theta$ .

D'après cette définition

(7) 
$$u = \varphi(x, y, z) = \mathbf{U}^{\mathrm{T}} b.$$

Théorème 2. — La matrice  $V_{pqr}$  des coefficients du système des équations algébriques linéaires

$$(8) u_{ijk} = \varphi(x_i, y_j, z_k),$$

ou dans la forme matricielle

(9) 
$$\mathbf{U}_{0} = \mathbf{V}_{pqr}b,$$

aux inconnues bijk satisfait à la relation

(10) 
$$V_{pqr} = (\mathcal{Q}_{pq}C_r)(\mathcal{Q}_p \mathfrak{M}_r B_q)(\mathfrak{M}_{qr}A_p),$$

 $A_p$ ,  $B_q$ ,  $C_r$  étant respectivement les matrices vandermondiennes des quantités  $x_i$ ,  $y_j$ ,  $z_k$ .

Théorème 3. — On a toujours

$$(11) u = \varphi(x, y, z) = \mathbf{U}^{\mathsf{T}}(\mathfrak{M}_{qr}\mathbf{A}_p^{-1})(\mathfrak{Q}_p\mathfrak{M}_r\mathbf{B}_q^{-1})(\mathfrak{Q}_{pq}\mathbf{C}_r^{-1})\mathbf{U}_0,$$

ce qui est la formule mentionnée d'interpolation par polynomes à trois variables dans laquelle on n'a qu'à invertir séparément chacune des matrices  $A_p$ ,  $B_q$   $C_r$ . L'inversion de telles matrices se fait par la méthode décrite dans notre Note antérieure.

Si l'on pose r = 1 dans la formule (11), u ne dépend que de x, y et l'on a

(12) 
$$u = \mathbf{U}^{\mathsf{T}} (\mathfrak{I} \mathfrak{I}_{q} \mathbf{A}_{p}^{-1}) (\mathfrak{Q}_{p} \mathbf{B}_{d}^{-1}) \mathbf{U}_{0},$$

 $\mathfrak{M}_r$  étant l'opérateur identique et  $C_r \equiv [\mathfrak{1}]$ ,  $Q_{pq} C_r^{-1} = Q_{pq} \mathfrak{1}$ , ce qui donne la formule d'interpolation pour le cas de deux variables indépendantes.

Si l'on pose encore q=1 dans la formule (12), u ne dépend que d'une variable x et l'on a

$$(13) u = \mathbf{U}^{\mathsf{T}} \mathbf{A}_{p}^{-1} \mathbf{U}_{0},$$

 $\mathfrak{M}_q$  étant l'opérateur identique et  $B_q = [\mathfrak{1}], \, \mathfrak{D}_p B_q^{-1} = \mathfrak{D}_p \mathfrak{1}$ , ce qui donne la formule d'interpolation pour le cas d'une variable, ce qui était déjà cité ici dans (5).

On peut maintenant construire tout à fait aisément et d'une façon naturelle les formules d'interpolation plus générales sur quoi nous n'insisterons pas ici. Ajoutons seulement que d'après notre article (²), on peut supprimer l'opérateur 2 dans les formules précédentes sans crainte d'y introduire quelque ambiguïté après quoi la structure logique des formules (11), (12) se révèle aisément.

- (\*) Séance du 20 mai 1959.
- (1) Comptes rendus, 246, 1958, p. 1133.
- (2) Publ. math. Inst. math., Belgrade, 11, 1957.

TOPOLOGIE. — Sur les modules localement polaires. Note de M. Isidore Fleischer, présentée par M. Paul Montel.

Les traits caractéristiques de la théorie des espaces vectoriels topologiques localement convexes sont formulés pour des modules topologiques. Le théorème de Mackey est démontré et les conditions pour la validité de l'analogue du théorème d'Hahn-Banach sont étudiées. Applications aux espaces vectoriels sur un corps topologique, en particulier, sur un corps valué. L'exposition s'appuie sur Bourbaki (¹).

1. Dire qu'une famille  $\mathfrak U$  engendre la topologie du module M sur l'anneau A impliquera que le filtre des voisinages de zéro dans M qui définit une topologie séparée de groupe abélien est engendré par  $\mathfrak U$  et les ensembles  $\{x:\alpha x\in U\}$  où  $\alpha$  parcourt A et U parcourt  $\mathfrak U$ . Soit  $M^{\circ}$  un module fixé une fois pour toutes dont la topologie est engendrée par un seul voisinage  $U^{\circ}$ , supposé fermé dans la suite. Étant donné un A-module M dont la famille  $M^{\star}$  des A-homomorphismes dans  $M^{\circ}$  est séparante, on définit au moyen de la dualité entre M et  $M^{\star}$  une polarité par rapport à  $U^{\circ}$ . Un module topologique sur A est localement polaire si les voisinages polaires engendrent sa topologie.

Théorème de Mackey. — M'est localement polaire si et seulement si sa topologie est celle de la convergence uniforme dans une famille d'ensembles de M\*.

Supposons maintenant A muni d'une topologie d'anneau. Si l'application  $(\alpha, x) \to \alpha x$  de  $A \times M^0$  dans  $M^0$  est continue à (o, o), il en sera de même de l'application analogue pour chaque M localement polaire. Pour que cette application soit continue en  $\alpha$  pour chaque  $x \in M$ , il faut et il suffit que les polaires U' des voisinages de zéro (dont la réunion est le module dual des homomorphismes continus) jouissent de la propriété suivante : le polaire (pour la dualité entre A et  $M^0$ ) de l'ensemble de valeurs qu'un U' prend sur un élément de M est un voisinage de zéro dans A. Nous appellerons bornés de tels sous-ensembles de  $M^*$ .

La topologie la moins fine rendant continue une famille séparante de A-homomorphismes d'un module dans des modules localement polaires est localement polaire. Donc un produit de modules localement polaires, la borne supérieure de topologies localement polaires, et un sous-module d'un module localement polaire, sont tous localement polaires.

2. Soit S un sous-module du module localement polaire M et soit  $\pi: M^* \to S^*$  l'application qui fait correspondre à chaque homomorphisme sur M sa restriction à S. Si  $\pi(B)'' \cap \pi(M^*) = \pi(B)$  pour chaque ensemble polaire borné B dans  $M^*$ , on dira que la propriété de Hahn-Banach est valable. Pour qu'il en soit toujours ainsi, il faut que chaque filtre engendré par des translatés d'ensembles polaires bornés dans un  $M^*$  ait une intersection non vide. En effet, si  $\{f_t + B_t : t \in I\}$  sont de tels générateurs du filtre dans  $M^*$ , alors, dans le produit  $M^*I$  considéré en

dualité avec la somme directe des copies de M, l'ensemble B produit des  $\{B_i\}$  est polaire et borné. Soit  $\pi$  l'application dont le noyau est la diagonale du produit. Puisque  $\pi\{-f_i\}\in\pi(B)''$ , il existe  $g_i\in B_i$  et  $f\in M^*$  tel que  $f_i+g_i=f$ . Remarquons que la condition implique aussi des filtres ayant pour générateurs des translatés d'ensembles polaires dont un seul, soit f+B, est borné, auront une intersection non vide : car si C est polaire,

$$(f + B) \cap (g + C) = (f + B) \cap (g + (f + B) \cap (g + C) - g)^r$$
.

La condition sera suffisante si l'image par  $\pi$  d'un ensemble polaire borné B est dense dans  $\pi(B)'' \cap (M^*)$  pour la topologie faible induite sur S\* par S. Donc, elle assure la polarité de la somme de deux ensembles polaires bornés de M\*, si cette dernière est faiblement dense dans son bipolaire, car la restriction d'une paire dans M\*  $\bigoplus$  M\* à la diagonale de M  $\bigoplus$  M donne la somme. Or, la polarité de ces sommes assure l'existence, sur un module localement polaire donné, d'une topologie plus fine ayant le même module dual, à savoir, celle de la convergence uniforme dans tous les ensembles polaires bornés consistant en homomorphismes continus. (Une topologie moins fine est toujours fournie par la topologie faible induite sur M par son module dual.)

Appelons U<sup>0</sup>-convexe chaque ensemble C dans M\* tel que la relation  $\alpha_t(U^0) + \ldots + \alpha_n(U^0) \subset U^0$ , pour des endomorphismes  $\alpha_t$  de  $M^0$ , implique  $\alpha_1 C + \ldots + \alpha_n C \subset C$ . Chaque ensemble polaire est U°-convexe et faiblement fermé dans M\*. Si la réciproque est vraie pour les ensembles bornés — et il suffit déjà de le vérifier pour chaque M à un nombre fini de générateurs alors, d'une part, la restriction d'un ensemble polaire borné à un sousmodule et la somme de deux ensembles polaires bornés seront faiblement denses dans leurs bipolaires; d'autre part, la condition relative aux filtres sera satisfaite dans M\* dès qu'elle sera satisfaite dans Mo, supposé localement convexe (2). La convexité peut être définie aussi dans M par rapport à A. Comme dans le cas classique, si les ensembles convexes fermés dans les adhérences des sous-modules cycliques sont polaires, et si la propriété de Hahn-Banach est valable, alors chaque ensemble convexe fermé est polaire, donc les topologies localement convexes sont localement polaires et le quotient d'un module localement polaire est localement polaire.

3. Les cas U° = {o} et celui de groupes topologiques sont laissés de côté; ici sera traité seulement le cas des espaces vectoriels topologiques.

Soit K un corps muni d'une topologie compatible avec sa structure d'anneau et posons  $A = M^0 = K$ . Dans K doit donc exister un voisinage de zéro  $U^0$  tel que  $\{\alpha^{-1}U^0: \alpha \in K\}$  engendre le filtre des voisinages de zéro. (Autrement dit, K est localement borné à gauche.) Puisqu'un espace de dimension finie a un seul dual séparant, la topologie produit est sa seule topologie localement polaire respectant la topologie des scalaires. De

plus, chaque sous-espace de M\* de dimension finie est égal à son bipolaire, donc chaque sous-espace séparant est l'espace dual pour la topologie faible

qu'il induit sur M.

Soit désormais K commutatif. Le théorème de Vilenkin (2) se déduit immédiatement du théorème de Mackey. En effet, la topologie localement polaire la plus fine sur M est celle de la convergence uniforme dans tous les ensembles bornés de M\*. Soit  $\{x_i : i \in I\}$  une base de M; M\* se manifeste alors comme K<sup>I</sup>; le polaire U° de U° étant en même temps que U° un voisinage borné de zéro, les polaires des ensembles  $X_i \mu_i U^{0'}$  constituent une base pour cette topologie. C'est la base décrite par Vilenkin.

Un espace quotient d'un espace localement polaire n'est pas en général localement polaire. En effet, d'après (4) K contient un ensemble U°-convexe V° engendrant une topologie de valuation. Dans l'espace M ayant une base  $\{x_i\}$  en correspondance avec V°, soit C l'ensemble convexe engendré par cette base. Cet ensemble étant le polaire d'un ensemble borné de M\* (à savoir, de  $X_i U^o f_i$ ,  $\{f_i\}$  étant la base duale à  $\{x_i\}$ ) ainsi que tous ses homothétiques, il définit sur M une topologie localement polaire dont l'espace quotient par l'application qui envoie chaque  $x_i$  sur sa correspondante dans V° n'est autre que K dans la topologie de valuation.

Si K est le corps des nombres réels ou complexes, on pose  $U^o = \{x: |x| \leq 1\}$ , alors les ensembles  $U^o$ -convexes sont les ensembles convexes symétriques respectivement convexes cerclés. On sait qu'un sous-ensemble  $U^o$ -convexe fermé dans K ainsi que chaque ensemble  $U^o$ -convexe fermé borné dans un espace de dimension finie est polaire; de la compacité locale de K on tire que chaque filtre aux générateurs bornés dans K a un point adhérent. Les conséquences développées dans le paragraphe 2 se trouvent alors toutes vérifiées. Par contre, si K est topologisé par une valuation non archimédienne, il convient de poser  $U^o = \{x: |x| < 1\}$ . Les ensembles  $U^o$ -convexes sont alors les modules sur l'anneau de valuation. Si K est presque maximal, il est connu ( $^5$ ) que chaque module borné dans un espace de dimension finie est somme directe d'idéaux, donc polaire. Mais pour que chaque filtre aux générateurs de translatés d'ensembles polaires bornés dans K ait une intersection non vide, il faut et il suffit que K soit maximal. Avec cette condition, les conditions du paragraphe 2 s'appliquent.

Il est à remarquer que ce dernier cas se déduit en grande partie du cas classique en remplaçant partout la compacité par la compacité linéaire.

<sup>(1)</sup> Livre III: Topologie générale; Livre V: Espaces vectoriels topologiques.

<sup>(2)</sup> Ici les modules doivent être unitaires sur un anneau avec unité. (3) N. YA VILENKIN, *Mat. Sbornik*, 74, 1953 (N. S. 32), p. 195-208.

<sup>(1)</sup> H. J. KOWALSKY, Math. Nach., 11, 1954, p. 171. (5) I. FLEISCHER, Ann. Math., 65, 1957, p. 254.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Fonctions fuchsiennes de la deuxième famille. Note (\*) de M. Robert Legendre, présentée par M. Maurice Roy.

Les fonctions fuchsiennes de la deuxième famille sont les quotients de fonctions thêtafuchsiennes simples.

- 1. Une précédente Note (¹) a montré que les fonctions fuchsiennes symétriques de la deuxième famille s'expriment à l'aide de fonctions thêtafuchsiennes simples. Ce résultat est généralisable à toutes les fonctions de la deuxième famille.
  - 2. Il suffira de modifier les séries thêtafuchsiennes:

$$P_i = \sum [(a - c z_i) z + (b - d z_i)]^{-1}$$

qui cessent d'être convergentes lorsque  $z_i$  tend vers le cercle principal.

Si, en particulier,  $z_i$  tend vers le point fixe de la transformation parabolique en un sommet, toutes les transformations reliées par cette transformation parabolique sont représentées dans la série par des termes égaux.

3. L'observation précédente permet de rétablir la convergence des séries lorsque  $z_i$  vient en un sommet du polygone fondamental. Il suffit de n'étendre la somme qu'aux transformations  $z' = \mathfrak{T}(z)$  dont l'image est dans un domaine fondamental de la transformation parabolique de point fixe  $z_i$ . Alors, dans

$$[(a-cz_{l})z+b-(dz_{l})]^{-1}=[\mathfrak{T}(z)-z_{l}]^{-4}[cz+d]^{-1}.$$

 $\mathfrak{F}(z) - z_i$  est borné inférieurement tandis que le module de  $[cz+d]^{-4}$  est, conformément à la démonstration de Poincaré, de l'ordre d'une aire intérieure à un domaine fondamental du groupe.

4. Les séries précédentes restent thêtafuchsiennes.

$$P_{t}\left(\frac{\alpha z + \beta}{\gamma z + \delta}\right) = (\gamma z + \delta)^{s} \sum \lceil (a' - c'z_{i}) z + b' - d'z_{i} \rceil^{-s},$$

où a', b', c', d' correspondent à une transformation du groupe. Il existe, dans le domaine fondamental de la transformation parabolique, une image d'une transformation correspondant aux mêmes valeurs de  $a' - c'z_i$  et  $b' - d'z_i$  et réciproquement. Par conséquent

$$P_i\left(\frac{\alpha z + \beta}{\gamma z + \delta}\right) = (\gamma z + \delta)^s P_i(z).$$

5. Le quotient  $P_i/P_j$  de deux séries est une fonction fuchsienne. Deux quotients de ce type sont des fonctions fuchsiennes reliées rationnellement. Un troisième quotient est fonction rationnelle des deux premiers comme toutes les fonctions fuchsiennes du groupe.

6. Une série Pi peut être écrite.

$$P_i(z) = P_i(z, z_1, z_2, ..., z_j, ..., z_{2n-1}),$$

où  $z_j$  est le sommet d'ordre j. Les paramètres  $z_j$  ne sont pas indépendants. Si, en particulier, le polygone fondamental est limité par les pseudo-médiatrices des pseudo-segments joignant le centre du cercle fondamental à ses homologues voisins  $(z_{k+1})/z_k = (z_{j+1})/z_j$  lorsque le côté k, k+1 correspond au côté j, j+1.

- 7.  $(z-z_i)^4$   $P_i(z)$  tend vers I lorsque z tend vers  $z_i$  et vers une valeur finie lorsque z tend vers un sommet du même cycle que  $z_i$ . Aucune des séries n'est identiquement nulle ni constante. D'ailleurs, si z vient en un sommet du cycle  $z_i$ , les divers sommets du cycle  $z_i$  ne comptent pas pour des pôles. Chaque série admet donc n + 2(P-1) zéros dans un domaine fondamental, où P est le genre.
- 8. Une transformation linéaire t(z) conservant le cercle principal permet d'échanger les sommets et d'écrire

$$(t-t_i)^{4} P_i(t, t_1, \ldots) = (z-z_i)^{4} P_i(z, z_1, \ldots).$$

- 9. Pour une transformation linéaire t(z) rejetant le sommet  $z_i$  à l'infini,  $P_i(t, t_1, \ldots)$  est une fonction périodique de t qui peut être développée en série de Fourier. La comparaison des comportements à l'infini de plusieurs séries précise les relations entre les fonctions fuchsiennes formées par leurs rapports.
  - (\*) Séance du 20 mai 1959.
  - (1) Comptes rendus, 247 1958, p. 770.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur la nommabilité d'ensembles de type supérieur. Note (\*) de M. Мотокіті Кохоо, transmise par M. Arnaud Denjoy.

La notion de nommabilité d'ensembles de type supérieur est précisée mathématiquement en généralisant l'idée de l'auteur sur les ensembles nommables. De plus, les hiérarchies hyperprojectives d'ensembles sont déterminées pour connaître la structure des ensembles nommables et de type supérieur.

1. Dans mes Notes précédentes (¹) j'ai discuté la nommabilité d'ensembles de nombres réels ou bien de points, c'est-à-dire ceux de type 1. Maintenant, je considérerai la nommabilité d'ensembles de type supérieur. On connaît divers ensembles de type supérieur. Par exemple, d'après la définition de J. von Neumann, un nombre ordinal α nommable est un ensemble de type α qui soit constructif au sens de MM. A. Church et S. C. Kleene (²). De plus, le domaine des sous-ensembles du domaine £ des nombres réels n'est pas nommable au sens propre mais il est aussi nommable au sens faible, si l'on précise la notion de tel domaine suivant l'idée de M. K. Gödel (³).

Pour discuter la nommabilité des ensembles de type supérieur, il faut préciser mathématiquement cette notion. Suivant l'idée de H. Lebesgue, nous pouvons discuter la nommabilité des ensembles de type 1, mais elle n'est pas encore claire pour ceux de type supérieur. L'idée de M. K. Gödel sur le constructivisme diffère catégoriquement de celle de H. Lebesgue sur le nominalisme, mais quand on analyse comparativement ces deux idées, on peut trouver le terrain commun sur laquelle elles s'appuient. Il concerne profondément la réalité des êtres mathématiques et pour développer constructivement les mathématiques contemporaines, il faut les discuter sur un tel terrain. Dès lors, je considérerai la nommabilité des ensembles de type supérieur sur ce terrain.

2. Pour simplifier toute discussion de la nommabilité des ensembles de type supérieur à notre point de vue, nous considérerons dans la suite les ensembles contenus dans des hyper-domaines (4).

Étant donnés un système fondamental  $\mathfrak{S}$  de type  $\eta$  et son sous-système  $\mathfrak{S}_0$ , prenons une théorie relative  $\mathfrak{F}(\mathfrak{S}_0,\mathfrak{S})$  des ensembles. Soient  $\mathfrak{R}^{(\alpha)}(\alpha<\eta)$  les composants du système  $\mathfrak{S}$  et  $\mathfrak{R}_0^{(\alpha)}=\mathfrak{R}^{(\alpha)}\cap\mathfrak{S}_0$  ( $\alpha<\eta_0$ ), où  $\eta_0$  est le borne supérieur des  $\alpha$  tels que  $\mathfrak{R}^{(\alpha)}\cap\mathfrak{S}_0\neq 0$ , les composants du sous-système  $\mathfrak{S}_0$ . Alors, pour les composants  $\mathfrak{R}^{(\alpha)}\cap\mathfrak{S}_0\neq 0$ , les composants de  $\mathfrak{S}_0$ , on peut définir la somme directe  $\mathfrak{R}=\mathfrak{R}^{(\alpha_1)}\oplus\mathfrak{R}^{(\alpha_2)}\oplus\ldots\oplus\mathfrak{R}^{(\alpha_n)}$ . Puis, étant données les variables  $x^{(\alpha_k)}(k=1,2,\ldots,n)$  sur  $\mathfrak{R}^{(\alpha_n)}$ , nous définissons inductivement les hyper-polynomes  $(\mathfrak{F}_0,\mathfrak{F})$  comme suit :

1º chaque nombre entier est un hyper-polynome  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ; 2º si l'on a  $\alpha_i \neq 0$ ,  $x^{(\alpha_j)}$  est un hyper-polynome  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ;

3º si l'on a  $\alpha_i < \alpha_j$ , le produit intérieur  $(x^{(\alpha_i)}, x^{(\alpha_j)})$  est un hyper-

polynome  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S});$ 

4º pour un élément  $a^{(\alpha_i)}$  de  $\mathfrak{R}_0^{(\alpha_i)}$ , le produit intérieur  $(a^{(\alpha_i)}, x^{(\alpha_j)})$  ou bien  $(x^{(\alpha_j)}, a^{(\alpha_i)})$ , suivant que  $\alpha_i < \alpha_j$  ou bien  $\alpha_j < \alpha_i$  est un hyperpolynome  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ;

5° si F et G sont les hyper-polynomes (\$\mathbf{S}\_0\$,\$\mathbf{S}\$), la somme F + G et le

produit FG sont aussi les hyper-polynomes (\$\mathbf{S}\_0, \mathbf{S}\_0\$).

Soit  $F(x^{(\alpha_1)}, x^{(\alpha_2)}, \ldots, x^{(\alpha_n)})$  un hyper-polynome  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  de  $x^{(\alpha_k)}$   $(k = 1, 2, \ldots, n)$ . Alors, l'ensemble de toutes les suites  $\langle a_1, a_2, \ldots, a_n \rangle$  d'éléments, telles qu'on ait  $F(a_1, a_2, \ldots, a_n) = 0$  et  $a_k \in \mathfrak{A}^{(\alpha_k)}(k = 1, 2, \ldots, n)$  est désigné par  $\mathfrak{M}F$ . D'après la définition, il est un sous-ensemble de la somme directe R, et fondamental dans la théorie relative  $\mathfrak{S}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ . En effet, les ensembles hyper-élémentaires  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  sont définis inductivement comme suit :

1º pour un hyper-polynome  $(\mathfrak{S}_0,\mathfrak{S})$  F,  $\mathfrak{M}$ F est hyper-élémentaire  $(\mathfrak{S}_0,\mathfrak{S})$ ,  $2^{\circ}$  si  $E_k$  (k=1,2) sont les ensembles hyper-élémentaires  $(\mathfrak{S}_0,\mathfrak{S})$  et contenus dans une somme directe R, la somme  $E_1 \cup E_2$ , le produit  $E_1 \cap E_2$  et le complémentaire CE sont aussi hyper-élémentaires  $(\mathfrak{S}_0,\mathfrak{S})$ .

La notion d'ensembles hyper-élémentaires  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  dans une théorie relative  $\mathfrak{S}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  est une généralisation de celle d'ensembles élémentaires  $(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$  dans une analyse relative  $\mathfrak{A}(\mathfrak{k}_0, \mathfrak{k})$ .

3. Dès lors, étant donné un ensemble E hyper-élémentaire ( $\mathfrak{F}_0$ ,  $\mathfrak{F}$ ), on peut définir les ensembles

$$(1) P^{(\alpha_1)}CP^{(\alpha_2)}C \dots CP^{(\alpha_n)}E,$$

(2) 
$$CP^{(\alpha_1)}CP^{(\alpha_2)}C\ldots CP^{(\alpha_n)}E,$$

en effectuant les projections  $P^{(x_k)}(k=1, 2, ..., n)$  et la complémentation C sur E. Les ensembles ainsi définis sont ceux nommables  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  et  $\max(\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_n)$  est leur type. Ils sont appelées respectivement ensembles  $(P^{\alpha_1}CP^{\alpha_2}C...CP^{\alpha_n})$ ,  $(CP^{(\alpha_1)}CP^{(\alpha_2)}C...CP^{(\alpha_n)})$ .

On peut définir les hiérarchies hyper-projectives des ensembles ainsi définis. Soit M un ensemble nommable  $(\mathfrak{S}_0,\mathfrak{S})$  défini par (1) [ou bien (2)] et de type  $\alpha$ . Lorsque le nombre des k tels que  $\alpha_k = \alpha$  est m et que le plus petit nombre k tel que  $\alpha_k = \alpha$  est n, si n est impair (ou bien pair), on dit que M est nommable  $(P^{(\alpha)m},\mathfrak{S}_0,\mathfrak{S})$  et si n est pair (ou bien impair), on dit que M est nommable  $(P^{(\alpha)}_m,\mathfrak{S}_0,\mathfrak{S})$ . En outre, quand il est nommable  $(P^{(\alpha)m},\mathfrak{S}_0,\mathfrak{S})$  et  $(P^{(\alpha)m}_m,\mathfrak{S}_0,\mathfrak{S})$  en même temps, on dit qu'il est nommable  $(P^{(\alpha)m}_m,\mathfrak{S}_0,\mathfrak{S})$ .

4. En correspondance avec les hiérarchies hyper-projectives des ensembles, on peut définir les hiérarchies hyper-projectives des formules. Pour cela, prenons les symboles logistiques : ∪ (disjonction), ∩ (conjonction), → (implication), → (négation), ∃ (existence) et ∀ (généralité). En outre, la relation fondamentale est = (égalité) et les opérations fondamentales sont + (addition), → (soustraction) et × ou bien . (multipli-

cation). Alors, pour les variables  $x^{(\alpha)}$  sur le composant  $R^{(\alpha)}$  ( $\alpha < \eta$ ) et les symboles particuliers qui désignent les éléments de  $S_0$ , les hyper-polynomes  $(\mathfrak{F}_0,\mathfrak{S})$  sont appelés les *termes*  $(\mathfrak{F}_0,\mathfrak{S})$ .

Puis, les formules  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  sont définies inductivement comme suit : 1° pour un terme  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  F, l'expression F = 0 est une formule  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ; 2° pour deux formules  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  A et B, les expressions  $A \cup B$ ,  $A \cap B A \rightarrow B$ ,  $\rightarrow A$  sont les formules  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ;

3º pour une formule  $(\mathfrak{F}_0, \mathfrak{F})$  A et une variable  $x^{(\alpha)}$  sur un composant  $R^{(\alpha)}$ ,  $(\exists x^{(\alpha)})$  A et  $(\forall x^{(\alpha)})$  A sont les formules  $(\mathfrak{F}_0, \mathfrak{F})$ .

Or, les formules  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  définies en se servant seulement des conditions 1° et 2° sont appelées hyper-élémentaires  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ . En outre, toutes les formules  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  peuvent être écrites sous la forme

$$\mathbf{A}^{(\alpha_1)}\mathbf{B}^{(\alpha_2)}\mathbf{A}^{(\alpha_3)}\cdots\mathbf{B}^{(\alpha_n)}F$$
,

ou bien

$$\mathbf{B}^{(\alpha_1)}\mathbf{V}^{(\alpha_2)}\mathbf{B}^{(\alpha_3)}\cdots\mathbf{B}^{(\alpha_n)}\mathbf{F},$$

où F est une formule hyper-élémentaire  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  et où  $\mathbf{J}^{(\alpha)}$  et  $\mathbf{V}^{(\alpha)}$  sont les quantifications telles que  $\mathbf{J}^{(\alpha)} = (\mathbf{J}x^{(\beta_1)}, x^{(\beta_2)}, ..., x^{(\beta_n)}), \mathbf{V}^{(\alpha)} = (\mathbf{V}x^{(\beta_1)}, x^{(\beta_2)}, ..., x^{(\beta_n)})$  et  $\alpha = \max(\beta_1, \beta_2, ..., \beta_n)$ ; donc, on peut classifier les formules  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$  de même que les ensembles nommables  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ . Ce sont les hiérarchies hyper-projectives des formules  $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ .

- (\*) Séance du 20 mai 1959.
- (1) Comptes rendus., 242, 1956, p. 1841, 1945, 2084, 2209 et 246, 1958, p. 2712.
- (2) Fund. Math., 28, 1936.
- (3) The consistency of the continuum hypothesis, Princeton, 1940.
- (1) M. Kondô, Comptes rendus, 248, 1959, p. 2940.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur les produits canoniques de type nul sur l'axe 'réel. Note (\*) de MM. Jean-Pierre Kahane et Lee Rubel, présentée par M. Jean Leray.

Aux produits canoniques

(1) 
$$C(z) = \prod_{i=1}^{\infty} \left( 1 - \frac{z^2}{\lambda_n^2} \right) \qquad \left( 0 < \lambda_1 < \lambda_2, \ldots, \frac{n}{\lambda_n} \operatorname{born\acute{e}} \right),$$

on associe les fonctions

$$n(t) = \sum_{\substack{i_{r, \leq t} \\ r > \infty}} 1, \qquad D(t) = \frac{n(t)}{t},$$

$$h(\theta) = \overline{\lim}_{\substack{r > \infty \\ r > \infty}} \dots \operatorname{resp.} \chi(\theta) = \underline{\lim}_{\substack{r > \infty \\ r > \infty}} (r^{-1} \log |C(re^{i\theta})|).$$

Nous nous intéressons aux produits (1) tels que h(o) = o. Nous noterons  $h = h(\pi/2)$  [= type de C(z)],  $D' = \overline{\lim_{t \to \infty}} D(t)$ ,  $D_* = \overline{\lim_{t \to \infty}} D(t)$ .

Rappelons quelques propriétés connues :

1. Si  $C(w) = C_1(w) C_2(w)$ , on a  $h \ge \max(h_1, h_2)$ .

2. (1) Si

(2) 
$$\int_{-\infty}^{\infty} \log^{+} |C(r)| r^{-s} dr < \infty,$$

on a D = D et  $h(\theta) = \chi(\theta) = \pi D \sin \theta \mid (pour \sin \theta \neq o)$ . 3. Corollaire. — Si  $C(w) = C_1(w) C_2(w)$ ,  $C_1$  et  $C_2$  satisfaisant (2), on a  $h = h_1 + h_2$ .

Nous nous proposons de montrer que ces propositions sont essentiel-lement inaméliorables. En particulier, étant donné un mode de croissance sur l'axe réel n'imposant pas (2), il existe des produits  $C_1(\omega)$  et  $C_2(\omega)$  admettant ce mode de croissance, mais tels que  $h < h_1 + h_2$ . Cela montre indépendamment des résultats de M. Roumieu (2), l'impossibilité d'étendre le « théorème des supports » à certaines classes de distributions généralisées.

Théorème. — Soit T(r) une fonction croissante, telle que

(3) 
$$\int_{-\infty}^{\infty} r^{-2} T(r) dr = \infty, \qquad \frac{T(r)}{r} \downarrow, \qquad \frac{T(r)}{\log r} \uparrow.$$

Il existe des produits canoniques (1) satisfaisant

(4) 
$$C(r) = O(e^{T(r)}) \qquad (r \to \infty)$$

et tels que  $h = \pi D' > 0$ ,  $D_1 = 0$ ,  $\chi(\theta) = 0$  pour  $\theta \neq 0 \pmod{\pi}$ . Il existe des produits canoniques  $C_1(z)$  et  $C_2(z)$  satisfaisant (4) tels que, en posant  $C(z) = C_1(z)$   $C_2(z)$ , on ait  $h = h_1 = h_2$ . Plus précisément, on peut écrire

sin  $\pi z/\pi z = \prod_{j=1}^{\infty} C_j(z)$ , chaque  $C_j(z)$  et chaque produit C(z) d'un nombre fini de  $C_j(z)$  satisfaisant (1) et (4), de telle façon que  $h_1 = h_2 = \ldots = h = \pi$ .

La démonstration repose sur les deux lemmes suivants, intéressants en eux-mêmes.

Lemme 1. — Si  $\lim_{r \to \infty} (D(rt) - D(r)) = 0$  uniformément par rapport à t sur tout segment dans  $]0, \infty[$ , on a, pour  $\theta \neq 0 \pmod{\pi}$ ,

$$\log |C(re^{i\theta})| = \pi r D(r) |\sin \theta| + o(r) \qquad (r \to \infty).$$

Ce lemme se démontre aisément en écrivant le premier membre sous la forme  $r\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{D}(rt) \ \mathrm{K}(t,\ \theta)\,dt.$ 

Lemme 2. — Supposons que  $n(r) \leq \nu(r) = n(r) + O(1)$ , que  $\nu(r)$  soit continûment dérivable, et que  $o \leq \nu'(r) = O(1)$ . Alors

$$\log |\mathsf{C}(r)| < \int_0^\infty \log \left| \mathsf{I} - \frac{r^2}{t^2} \right| \mathsf{V}'(t) \, dt + \mathsf{O}(\log r) \qquad (r \to \infty).$$

On obtient ce lemme en comparant  $\int_0^\infty \log |\mathbf{1} - (r^2/t^2)| d\nu_i(t)$  pour  $i = \mathbf{1}$  et 2, avec  $\nu_1(t) = n(t) + \rho t$  et  $\nu_2(t) = \nu(t) + \rho t$ .

Étant donné une fonction périodique  $a(t) \ge 0$ , continûment dérivable, nulle sur un segment mais  $\ne 0$ , on définit la fonction C(z) du théorème en prenant v'(t) = a(l(t)), l(t) étant définie par  $l'(T(u)/\log n) = k\log u/u$  pour  $u > u_0$  (k et  $u_0$  dépendant de a(t)]. On définit les fonctions  $C_j(z)$  à l'aide de fonctions périodiques  $a_j(t)$  telles que  $\sum a_j(t) = 1$  et  $\max_i |a_j(t)| = 1$  pour tout j.

<sup>(\*)</sup> Séance du 20 mai 1959.

<sup>(1)</sup> PALEY et WIENER, Trans. Amer. Math. Soc., 35, 1933, p. 769.

<sup>(2)</sup> C. ROUMIEU, Comptes rendus, 248, 1959, p. 511.

FONCTIONS SPÉCIALES. — Une propriété des développements en séries de polynomes hypergéométriques confluents. Note (\*) de M. Robert Campbell, présentée par M. Joseph Pérès.

On a précédemment mis en évidence (1) des développements en série de polynomes orthogonaux pour lesquels les moyennes de Césaro d'ordre entier se calculaient exactement grâce à l'itération d'un opérateur linéaire (2).

La présente étude a pour objet de préciser la nature des polynomes  $P_n(x)$  auxquels la méthode s'applique. Considérant de nouveau la formule de Darboux-Christoffel qui fournit la somme partielle  $S_n(x)$  du dévelop-

pement  $\sum a_n P_n(x)$  de f(x) dans l'espace des  $P_n(x)$ 

(I) 
$$S_n(x) = \frac{1}{\mathbf{A}_{n+1}} \int_{u}^{b} \frac{\mathbf{P}_n(t) \mathbf{P}_{n+1}(x) - \mathbf{P}_n(x) \mathbf{P}_{n+1}(t)}{x - t} f(t) \, d\psi(t),$$

nous supposons ici que les  $P_n$  envisagés sont tels qu'il existe une relation entre  $P_{n+1}(x)$  et un nombre fini h des dérivées successives de  $P_n(x)$ , et qui soit de la forme

(2) 
$$\frac{P_{n+1}}{A_{n+1}} = (\lambda x + c_{n+1}) P_n + \sum_{i=1}^{r-n} g_{i+1}(x) \frac{d^i P_n(x)}{dx^i},$$

les  $g_i(x)$  étant des polynomes de degré i à coefficients indépendants de n.

La moyenne (C, k) pour  $\sum_{n} a_n P_n(x)$  s'écrivant

$$\sigma_n^k = \frac{1}{n} \int_{\sigma}^{h} \frac{\sum_{n=1}^{k} (x, t)}{x - t} f(t) d\psi(t),$$

on a tout de suite  $\Sigma_n^{\scriptscriptstyle 1}(x,\,t)=\mathfrak{F}(\Sigma_n^{\scriptscriptstyle 0}),\,\mathfrak{F}$  désignant l'opérateur linéaire

$$\mathbf{I} + \sum_{i=1}^{h} \left( g_{i+1}(x) \frac{\partial^{i}}{\partial x^{i}} - g_{i+1}(t) \frac{\partial^{i}}{\partial t^{i}} \right).$$

Plus généralement, on montre que la moyenne (C, k) s'obtient en itérant k fois  $\mathfrak{T}$ , car  $\Sigma_n^k = \mathfrak{T}^k (\Sigma_n^0)$ .

Reste à préciser quels sont les  $P_n$  qui se prêtent à cette méthode de calcul, c'est-à-dire ceux qui satisfont à (2). Dans ce travail, nous ne déterminons ces  $P_n$  que dans le cas où h = 1, c'est-à-dire ceux pour lesquels

(3) 
$$\frac{\mathbf{P}_{n+1}}{\mathbf{A}_{n+1}} = (x + u_{n+1})\mathbf{P}_n - \frac{\mathbf{P}_{n+1}}{\mathbf{A}_n},$$

(relation de récurrence valable pour tout  $P_n$ ) et

(4) 
$$\frac{P_{n+1}}{A_{n+1}} = (\lambda x + v_{n+1}) P_n - (\alpha x^2 + \beta x + \gamma) P'_n.$$

L'identité des valeurs de  $P_{n+1}/A_{n+4}$  trouvée par (3) et par (4) montre

que nécessairement  $\lambda = 1$ ,  $\alpha = 0$  (terme en  $x^{n+1}$ ) et que  $v_{n+1} - u_{n+1} = \beta n$ (terme en  $x^n$ ); (4) s'écrit alors

$$(\beta x + \gamma) P'_n = \beta n P_n + \frac{P_{n-1}}{A_n}.$$

Pour achever l'identification, il est préférable de dériver (3), puis d'éliminer, grâce à (4'), les dérivées de l'équation ainsi obtenue. Obtenant ainsi une relation entre  $P_{n+1}$ ,  $P_n$ ,  $P_{n-1}$  et  $P_{n-2}$ , on élimine  $P_{n-2}$  grâce à (3). L'équation ainsi formée

(5) 
$$\beta(n+1) \frac{P_{n+1}}{A_{n+1}} = [\beta n(x+u_{n+1}) + \beta x + \gamma + A_n^{-2} - A_{n+1}^{-2}] P_n$$
$$-[(u_{n+1} - u_n) - (n-1)\beta] \frac{P_{n-1}}{A_n}$$

ne doit pas être distincte de (3) sans quoi la suite des P<sub>n</sub> satisferait à deux relations, ce qui serait contradictoire avec l'orthogonalité des P<sub>n</sub>. L'identification de (3) et de (5) fournit

$$u_n = -2\beta n + u_0,$$
  
 $A_n^{-2} = \beta^2 n^2 + \mu n + A_0^{-2}.$ 

[Le signe + devant  $\beta^2$  provient de la condition de Favard (3)]. Il reste toutefois à choisir P<sub>0</sub> et P<sub>4</sub> (dont les coefficients sont arbitraires) pour qu'ils satisfassent eux-mêmes à (4).

Si l'on pose alors  $P_n = A_1 A_2 ... A_n Q_n$ , (3) s'écrit (à une translation finie près sur x et sur n)

$$Q_{n+1} = (x - 2\beta n)Q_n - (\beta^2 n^2 + \mu n)Q_{n-1} = 0$$
  $(\mu > 0)$ 

et montre que les  $Q_n$  ainsi obtenus forment une sous-classe  $(\mathcal{C})$  de celle rencontrée par M. Meixner dans ses recherches sur les fonctions génératrices (4); (C) est caractérisée par l'égalité des racines du polynome (5,5) de M. Meixner, qui est ici  $1-2\beta t+\beta^2 t^2$ , les  $P_n$  sont alors les polynomes hypergéométriques confluents. La quantité  $d\psi(x)$  pour ces  $P_n$  vaut  $\psi'(x)$  dx;  $\psi(x)$  est définie ainsi

si 
$$\beta > 0$$
:  $\psi'(x) = \sqrt{\left(-x + \beta + \frac{\mu}{\beta}\right)^{\frac{\mu}{\beta^2}} e^{\frac{x}{\beta}}} \quad \left(x < \beta + \frac{\mu}{\beta}\right),$ 
o
$$\left(x > \beta + \frac{\mu}{\beta}\right),$$
si  $\beta < 0$ :  $\psi'(x) = \sqrt{\left(x - \beta - \frac{\mu}{\beta}\right)^{\frac{\mu}{\beta^2}} e^{\frac{x}{\beta}}} \quad \left(x > \beta + \frac{\mu}{\beta}\right),$ 

Pour  $\beta = +1$ , ces polynomes se réduisent aux polynomes de Laguerre  $L_n^{\mu}$ ; pour  $\beta = 0$ , à ceux d'Hermite, pour lesquels  $\psi' = e^{-x^2/2\mu}$ .

(\*) Séance du 25 mai 1959. (¹) Ann. Éc. Norm. Sup., 71, 1954, p. 389-419. (²) Comptes rendus, t. 243, 1956, p. 882. (³) J. FAVARD, Comptes rendus, 200, 1935, p. 2059. (¹) J. MEIXNER, J. London Math. Soc., 9, 1934, p. 6-13.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Séparabilité d'un processus stochastique. Note de M. André Meyer, présentée par M. Maurice Fréchet.

La notion de séparabilité d'un processus stochastique, introduite par Doob, est essentielle dans toutes les questions où interviennent des propriétés de régularité des trajectoires du processus. La théorie de Doob, donnée pour un processus dont les variables aléatoires prennent des valeurs réelles, semble faire intervenir de manière essentielle l'existence d'une base dénombrable pour la topologie de la droite. En réalité, nous allons montrer qu'une légère adaptation d'une des premières démonstrations de Doob (¹) permet d'atteindre des cas plus généraux.

Notations. — E est un ensemble muni d'un corps borélien  $\mathfrak{A}$ ,  $\alpha$  un point qui n'appartient pas à E; on désigne par E' l'ensemble  $E \cup \{\alpha\}$ , muni du corps borélien engendré par  $\mathfrak{A}$  et  $\{\alpha\}$ .  $\{X_{\iota}(\omega)\}_{\iota \in T}$  est un processus stochastique, dont les variables aléatoires prennent leurs valeurs dans E, défini sur un ensemble  $\Omega$  muni d'un corps borélien  $\Sigma$  et d'une loi de probabilité P. On sait qu'on peut se ramener au cas où  $\Omega$  est l'ensemble produit  $E^{\mathsf{T}}$ , muni du corps borélien  $\mathfrak{A}^{\mathsf{T}}$ . On peut aussi considérer les  $X_{\iota}$  comme étant des fonctions à valeurs dans E', et construire l'espace produit analogue. T sera dans la suite une partie de la droite réelle, et  $\mathcal{I}$  désignera la famille des intervalles ouverts à extrémités rationnelles. Pour toute partie dénombrable S de T,  $A \in \mathfrak{A}$ ,  $I \in \mathcal{I}$ , nous poserons

$$V(S, I, A) = \{ \omega : \forall t \in S \cap I, X_t(\omega) \in A \},$$

$$V(I, A) = \{ \omega : \forall t \in T \cap I, X_t(\omega) \in A \},$$

nous dirons que S possède la propriété (D) relativement à I et A si

Théorème. — Si  $\Omega = E^T$ , il existe un prolongement  $P^*$  de la loi P, tel que pour tout  $A \in \mathcal{G}$ ,  $I \in \mathcal{I}$ , V(I, A) soit mesurable, et que l'on ait

$$P[V(I, A)] = P[V(S, I, A)]$$

pour toute partie S possédant (D) relativement à I et A.

Si E est un espace topologique,  $\mathcal{K}$  la famille des parties compactes de E, il existe un prolongement analogue, vérifiant les propriétés ci-dessus pour  $A \in \mathcal{K}$ , sur l'ensemble  $E^T$ .

Nous utiliserons deux lemmes, dont la démonstration est facile.

Lemme I [voir Doob (2)]. — Étant donnée une famille dénombrable de parties  $A_n$  de G, il existe une partie dénombrable S de T, possédant (D) relativement à tout  $I \in \mathcal{I}$ , et à tout ensemble A qui est intersection d'une sous-famille de la famille  $A_n$ .

LEMME II. — Soit Ω un ensemble muni d'un corps borélien Σ et d'une

loi P; IC une famille de parties de  $\Omega$ , telle que :

tout sous-ensemble d'une partie de K appartient à K;

toute réunion dénombrable de parties de K appartient à K;

toute partie de 3C est de mesure intérieure nulle;

il existe alors un prolongement  $P^*$  et un seul de la loi P au corps borélien des parties qui ne diffèrent d'une partie mesurable que par un ensemble de  $\mathcal{K}$ , et pour lequel toute partie de  $\mathcal{K}$  est de mesure nulle.

Soient  $A_n$  et S définis comme dans le lemme I : le théorème sera démontré, en vertu du lemme II, s'il est prouvé que la réunion

$$\bigcup_{n \in \mathcal{N}} [\mathcal{V}(\mathcal{S}, \mathcal{I}, \mathcal{A}) - \mathcal{V}(\mathcal{I}, \mathcal{A})]$$

est de mesure intérieure nulle. Supposons que  $\Omega = E^T$ : pour  $\omega \in \Omega$ ,  $t \in T$ ,  $I \in \mathcal{J}$ , appelons  $N_I(\omega)$  l'intersection de toutes les parties de la famille  $\{A_n\}$  qui contiennent l'ensemble  $\{X_s(\omega), s \in I \cap S\}$  et posons

$$N_{\ell}(\omega) = \bigcap_{\substack{1 \in \mathcal{S} \\ 1 \ni \ell}} N_{I}(\omega)$$

ou  $\{\alpha\}$  si cette intersection est vide.

Soit enfin

$$\mathbf{W} = \{ \boldsymbol{\omega} : \forall t \in \mathbf{T}, \, \mathbf{X}_t(\boldsymbol{\omega}) \in \mathbf{N}_t(\boldsymbol{\omega}) \}$$

chaque ensemble V(S, I,  $A_n$ ) — V(I,  $A_n$ ) appartient à  $\int W$ , comme on le voit immédiatement, or W a une mesure extérieure égale à I: Soit, en effet, M un ensemble mesurable contenant W: il est de la forme  $M_J \times E^{T-J}$  où J est une partie dénombrable de T et  $M_J$  une partie mesurable de  $E^J$ . L'ensemble  $W_J$  des trajectoires qui vérifient la condition  $X_t(\omega) \in N_t(\omega)$  pour  $t \in J$  est de mesure I du fait que S possède la propriété (D), et il est immédiat que M contient  $W_J$ .

Si les  $A_n$  sont des parties compactes de E, l'intersection d'un nombre fini de  $N_I(\omega)$  n'étant pas vide,  $N_l(\omega)$  ne l'est pas non plus, et le point  $\alpha$  est inutile.

<sup>(1)</sup> J. L. Doob, Trans. Amer. Math. Soc., 47, 1940, p. 455-486.

<sup>(2)</sup> J. L. Doob, Stochastic Processes, p. 56.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Trajectoires définies par un semigroupe d'applications d'un ensemble dans lui-même. Note (\*) de M. Paul-Louis Hennequin, présentée par M. Georges Darmois.

Propriétés indépendantes du choix d'une topologie.

Soit E un ensemble, et { T, } une famille d'applications de E dans E définies pour  $t \geq 0$  et telles que

(1) 
$$T_{\ell_1} \circ T_{\ell_2} = T_{\ell_1 + \ell_2}, \quad \forall t_1, t_2 \geq 0,$$
(2) 
$$T_0 = I$$

$$(2) T_0 = I$$

[ou encore : (2') il existe  $t \geq 0$  tel que  $T_t$  soit surjectif].

Nous appelons trajectoire associée au point x de E par le semigroupe  $\{T_t\}$ , la fonction de R $^+$  dans E définie par  $v(x,t)=T_t x$  qui satisfait done

(3) 
$$c(x, t_1 + t_2) = c(v(x, t_1), t_2), \quad \forall t_1, t_2 \geq 0,$$

$$(4) v(x, 0) = x.$$

Les ensembles  $A_x = \rho(x, R^+)$  ont les propriétés suivantes :

(a) 
$$v(y, t) \in A_x, \Rightarrow v(y, \theta) \in A_r, \quad \forall \theta \geq t;$$

(b) 
$$A_x \cap A_y \neq \emptyset$$
,  $A_y \cap A_z \neq \emptyset \Rightarrow A_x \cap A_y \cap A_z \neq \emptyset$ ;

(c) 
$$A_x \cap A_y \neq \emptyset \Rightarrow \exists z$$
 tel que  $A_z \in A_x \cap A_y$ .

(b) permet de munir E de la relation d'équivalence

$$x \sim y \sim \Lambda_x \cap \Lambda_y = 0$$
.

On peut donc définir sur E une partition en classes B, les trajectoires associées à des points appartenant à des B, distinctes étant indépendantes,

Choisissons une classe B, que nous notons B et introduisons  $C = \bigcap A_x$ .

- (d)  $\forall x \in \mathbb{C}$ ,  $A_x = \mathbb{C}$ ; si  $\mathbb{C} \neq \emptyset$ ,  $\forall x \in \mathbb{B}$ ,  $\exists \tau$  tel que  $v(x, t) \in \mathbb{C}$ ,  $\forall t > \tau$ et  $\rho(x, \bullet)$  reprend une infinité de fois toute valeur de C.
- (e) Réciproquement si v(x, •) reprend la même valeur il la prend une infinité de fois, C n'est pas vide et se compose de tous les éléments atteints une infinité de fois par v(x, .). (En particulier, si B est dénombrable, C n'est pas vide.)

Soit 
$$\mathscr{C}(x, y) = \{t \geq 0 : \varphi(x, t) = y \}.$$

(f) Pour  $x \in \mathbb{C}$ ,  $\mathfrak{F}(x, x)$  ne dépend pas de x.

Soit 
$$T = \inf[\mathfrak{F}(x, x) \cap] \circ, \infty[]$$
 si  $C \neq \emptyset$ .

(g) Si T > o,  $\mathfrak{C}(x, x) = \{n \mid T : n \mid \text{entier} \geq \text{o} \}$  et C a la puissance du continu; si T = o, C est réduit à un point ou infini.

Soit 
$$D = \bigcap \wp(B, t)$$
.

- (h)  $C \subset D$ ,  $\rho(C, t) = C$ ,  $\rho(D, t) \subset D$  et tout ensemble X tel que  $\rho(X, t) = X$ ,  $\forall t > 0$  satisfait  $C \subset X \subset D$ .
  - (i) Si  $\tau = \sup_{x \in \mathbb{B}} (\inf(t : \varphi(x, t) \in \mathbb{C})) < \infty$ ,  $D = \mathbb{C}$ .

Ces propriétés permettent de construire des applications  $\nu$  de R<sup>+</sup>  $\times$  E dans E satisfaisant (3) et (4) :

- a. On choisit une partition de E en ensembles B:
- b. Dans chaque B. on choisit un ensemble C, à un seul élément, infini ou vide;
  - c. Si C n'a qu'un élément x on pose  $\varphi(x, t) = x, \forall t \geq 0$ .

Si C est infini, soit  $\mathfrak F$  un sous-groupe additif de R tel que  $R/\mathfrak F$  ait la puissance de C auquel on peut l'identifier, on pose

$$\sigma(x, t) = x + t$$
 pour  $x \in \mathbb{C}$ ,  $t \ge 0$ .

Si C est vide, soit  $\varphi$  une application biunivoque de [o,  $\infty$  [dans B,  $y = \varphi(o)$ ,  $A_y = \varphi(R^+)$ ; on pose

$$v(x, t) = o[o^{-1}(x) + t]$$
 pour  $x \in A_v$ ,  $t \ge 0$ ,

d.  $\rho$  ayant été défini sur  $K \times R^+(K \subset B_i)$ , le choix de  $\tau > 0$ , d'une application biunivoque  $\varphi$  de  $[0, \tau]$  (resp.  $[0, \tau[)$  sur  $K_1 \subset B$ — K et de  $y \in K$ , permet de définir  $\rho$  sur  $K_1 \times R^+$  par

Exemples. — 1° E = R,  $\varphi(x, t) = x + t$ ,  $A_x = [x, +\infty[, A_x \cap A_y = A_{\sup(x, y)}, B = R; C = \emptyset$  et D = R sont les seuls ensembles tels que  $T_tX = X$ )  $z = \infty$ .

2° E = [0, 1[, v(x, t) = x + t - [x + t],  $A_x = [0, 1] \forall x. B = C = D = E$ ,  $T = 1, \tau = 0$ .

3º E = [o, 1], v(x, t) = x + t si  $t \le 1 - x$ ,  $v(1, t) = 1 \forall t \ge 0$ ,  $A_x = [x, 1]$ ,  $A_x$ 

4º E = R/Q,  $\varphi(x, t)$  est la classe des  $\xi + t$  où  $\xi$  est un représentant de x.  $\mathfrak{T} = Q$ ,  $\mathfrak{T}(x, y)$  est l'ensemble des réels positifs différant de  $\eta - \xi$  d'un rationnel  $(\eta, \xi \text{ représentants de } y, x)$ .  $T = 0, \tau = 0, C = D = E$  a la puissance du continu.

5° E = Q. Soit  $\mathfrak{F}_0$  un sous-groupe additif de R isomorphe à R/Q. A tout rationnel  $\rho$  associons  $\mathfrak{F}_{\rho} = \rho + \mathfrak{F}_0$ . Les  $\mathfrak{F}_{\rho}$  sont disjoints et recouvrent R. Pour  $x \in \mathbb{Q}$  posons  $\nu(x,t) = y \in \mathbb{Q}$  si  $t \in \mathbb{R}^+ \cap \mathfrak{F}_{y-x}$ ,  $T = \tau = 0$ , C = D = E est dénombrable.

6º E est l'ensemble des points M du plan définis par leurs coordonnées

polaires  $\rho \geq 0$ ,  $o \leq \theta < 2\pi$ .  $\rho(M, t)$  est le point de coordonnées  $(\rho - t, \theta)$  si  $t \leq \rho$ ,  $\rho(o, t) = o$ ,  $\forall t \geq o$ .  $C = \{o\}$ , D = E, T = o,  $\tau = \infty$ . Tout ensemble X défini par  $\theta \in \Theta \subset [o, 2\pi[$  est tel que  $T_t X = X$ ,  $\forall t \geq o$ .

7º E est l'ensemble des points du plan dont les coordonnées polaires satisfont  $o \leq \rho \leq r$ ,  $o < \theta \leq \pi/2$ .  $\rho(M, t)$  est le point de coordonnées  $(\rho - \theta t, \theta)$  si  $t \leq \rho/\theta$ ,  $\rho(o, t) = o$ ,  $\forall t \geq o$ .  $C = D = \{o\}$ , T = o,  $\tau = \infty$ , ce qui montre que la réciproque de (i) est fausse.

8° E' est obtenu en adjoignant à l'ensemble E de 7° un point  $I \not\in E$ , on définit  $\rho(M, t)$  pour  $M \neq 0$ ,  $t \leq \rho/\theta$  comme ci-dessus mais  $\rho(0, t) = I$ ,  $\forall t > 0$ ,  $C = \{I\}$ ,  $D = \{0\} \cup \{I\}$  mais  $\rho(D, t) = \{I\}$ ,  $\forall t > 0$ , ce qui montre que l'inclusion  $\rho(D, t) \subset D$  peut être stricte.

<sup>(\*)</sup> Séance du 20 mai 1959.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — Sur un problème de marche au hasard dans le plan. Distribution du nombre de pas. Note (\*) de M. Jean Méric, présentée par M. Georges Darmois.

Le problème abordé est une généralisation de la marche au hasard déjà étudiée en liaison avec le test de Wald. Le présent travail établit, pour la variable aléatoire : nombre de pas, la fonction génératrice des moments. Ce résultat est suivi de quelques exemples simples.

La variable aléatoire étudiée est le nombre de pas Z dans une marche au hasard sur une bande limitée par les lignes

$$(L_1)$$
  $ay - bx = f_1(x);$   $(L_2)$   $ay - bx = f_2(x);$ 

a et b désignant deux constantes entières positives;  $f_4$  et  $f_2$  deux fonctions périodiques de période a (1): progression par pas « unité » à partir de O,

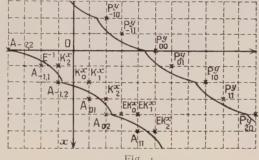


Fig. 1.

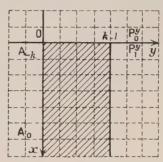


Fig. 2.

parallèlement à Ox ou à Oy (probabilités respectives p et q); arrêt dès que le mobile sort de la bande en traversant, soit (L1) (succès), soit (L2) (échec) (fig. 1). La fonction génératrice des moments s'écrit :

$$\Phi(t) = \mathrm{E}(e^{t\mathbf{Z}}) = \sum_{(x,y) \in \mathbf{P}} \mathbf{k}(x,y) \, \mathbf{x}^{y} \, \mathbf{\beta}^{y} \qquad (\mathbf{z} = pe^{t}, \, \mathbf{\beta} = qe^{t}) \quad (\mathbf{z}),$$

K(x, y) désignant le nombre des chemins aboutissant au point (x, y). Nous appellerons  $P_{\lambda,i}^{y}$  le point de P, d'abscisse  $(i + \lambda a)$  (ordonnée :  $y_i + \lambda b$ )  $(i = 0, 1, \ldots, a-1; \lambda \text{ entier} \geq 0); P_{\mu,j}^{x} \text{ le point de } P_{x} \text{ d'ordonnée } (j+\mu b)$ (abscisse  $x_i + \mu a$ ). Posons

$$K(P_{\lambda,i}^y) = E^y K_i^y$$
,  $K(P_{\mu,j}^y) = E^{\mu} K_j^y$ ,  $K(x + ra, y + rb) = E^r K(x, y)$ .

La fonction  $\Phi(t)$  se décompose en  $\Phi_1 + \Phi_2$ , avec

$$egin{aligned} & \Phi_1(t) = \sum_{i=0}^{a-1} au_{ii} (1+u\,\mathrm{E}+\ldots) \mathrm{K}_i^{\mathrm{v}} = \sum_i \eta_i \mathrm{M}_i^{\mathrm{v}} & (\eta_i = lpha^i\,eta^{\mathrm{v}_i};\, u = lpha^aeta^b), \ & \Phi_2(t) = \sum_{i=0}^{a-1} \xi_i (1+u\,\mathrm{E}+\ldots) \mathrm{K}_i^{\mathrm{v}} = \sum_i \xi_i \mathrm{M}_i^{\mathrm{v}} & (\xi_i = lpha^{\mathrm{v}_i}eta^i). \end{aligned}$$

Soit K(x,y) une fonction vérifiant l'équation aux différences partielles K(x,y)=K(x-1,y)+K(x,y-1). Nous avons établi précédemment que : 1º Elle est définie en tout point à gauche de  $(L_4)$  par les conditions aux limites : K(x,y)=o à droite de  $(L_4)$ , cette fonction prenant des valeurs données  $E^{\lambda}K_i$  aux points  $(i+\lambda a,y_i-1+\lambda b)$ . On a (3)

(1) 
$$\mathbf{K}(x,y) = \sum_{i=0}^{a-1} \alpha_i \mathbf{K}_i^{\gamma}, \quad \text{avec} \quad \alpha_i = \sum_{\mu} (-1)^{x-i-\mu a} \mathbf{C}_{y_{i-1-y+\mu b}}^{x-i-\mu a} \mathbf{E}^{\mu}.$$

 $\mathbf{z}^{0}$  Si  $\mathbf{E}^{\lambda}\mathbf{K}_{i}^{\lambda}$  a pour valeur le nombre des chemins (\*) aboutissant en  $\mathbf{P}_{\lambda,i}^{\nu}$ ,  $\mathbf{K}(x,y)=\mathbf{0}$  en tout point de  $\mathbf{A}_{x}$  d'ordonnée positive. Cela se traduit par des équations matricielles de la forme

$$\mathbf{E}^r\mathbf{A}(\mathbf{E})\{\mathbf{K}_i^v\}=\mathbf{o},$$

A, matrice carrée d'ordre a, ayant pour éléments  $a_{ij}$  des polynomes en E, et

(2) 
$$A(E)\{K_i^{\gamma}\} = 0,$$

exprimant que K(x, y) = 0 en a points consécutifs  $A_{01}, A_{02}, \ldots, A_{0n}$  de  $A_x$ . Nous proposons dans cette Note une méthode simple pour calculer  $\Phi(t)$ , utilisant les propriétés de la division d'un polynome en x par x-1. Sachant que  $E^{-r}K_i^y = 0$ , nous pouvons écrire (1) sous la forme

(3) 
$$A\left(\frac{1}{u}\right)K_{i}^{y} = (1 - uE)\sum_{r}\frac{1}{u^{r}}E^{-r}A(E)\{K_{i}^{y}\} = (1 - uE)\sum_{r}\frac{1}{u^{r}}\{K(A_{-r,i})\}.$$

 $A_{-r,i}$  se déduisant de  $A_{0i}$  par la translation (— ra, — rb). Le produit des deux membres de (2) par ( $1 + uE + u^2E^2 + ...$ ) donne

(4) 
$$\mathbf{A}(w)\{\mathbf{M}_{i}^{y}\} = \sum_{i} w^{r}\{\mathbf{K}(\mathbf{A}_{-r,i})\}, \quad \text{avec} \quad w = \frac{1}{u}.$$

Calcul de K(A  $_{x,i}$ ). — En un point de A $_x$  d'ordonnée négative, K(x, y) se calcule aisément, sachant que K(i, o) = 1 (i = 1, 2, ..., x); on trouve

(5) 
$$K(x, y) = (-1)^{x} C_{-y-1}^{x} \quad (5).$$

La matrice colonne des  $M_i^y$ , et donc  $\Phi_1(t)$ , se déduisent alors de (4). De plus, l'expression des  $K_i^x$  sous la forme (1) fournit la relation matricielle

(6) 
$$\{\mathbf{K}_{i}^{x}\} = \mathbf{B}(\mathbf{E})\{\mathbf{K}_{i}^{y}\},$$

B (E), matrice rectangulaire de forme (b, a), ayant pour éléments  $b_{ij}$  des fonctions linéaires des puissances entières de E. Le raisonnement déjà utilisé pour le calcul de  $\Phi_1(t)$  permet de transformer (6) en

(7) 
$$\{\mathbf{M}_{i}^{x}\} = \mathbf{B}(\mathbf{w})\{\mathbf{M}_{i}^{y}\} - \sum_{r} \mathbf{w}^{r}\{\mathbf{E}^{-r}\mathbf{K}_{i}^{x}\}.$$

Les  $E^{-r}K_i^x$  se calculent, comme les  $K(A_{-r,i})$ , à l'aide de (4). En définitive,

(8) 
$$\Phi(t) = \Phi_2(t) + \Phi_1(t) = \{\xi_i\}^T \{M_i^x\} + \{\eta_i\}^T \{M_i^x\} \quad (6).$$

Application 1, très simple, correspondant au problème élémentaire de la répétition d'une expérience jusqu'à l'obtention de k succès; les lignes  $(L_4)$  et  $(L_2)$  sont les droites y = 0, y = k - 1 (fig. 2); a = 1, b = 0; de plus,  $\Phi_2(t) = 0$ ; K(0, -1) = 1; K(x, y) est nul en tout autre point de  $A_x$ ;  $u = pe^t$ ;  $\eta_0 = (qe^t)^k$ . L'équation (2) s'écrit  $K(A_0) = (E - 1)^k K_0^t = 0$ . On trouve directement

$$\Phi(t) = \Phi_1(t) = (qe^t)^k \frac{w^k}{(w-1)^k} = \left(\frac{qe^t}{1-pe^t}\right)^k.$$

Application 2. — Elle correspond à la figure 1:a=2, b=3. Les équations (2) et (3) s'écrivent sur simple lecture du graphique. On en déduit

$$\begin{bmatrix} -7 w - 4 & w + 10 \\ w^2 + 15 w & -7 w - 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{M}_0^y \\ \mathbf{M}_1^y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -w \\ w^2 \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{M}_0^x \\ \mathbf{M}_1^z \\ \mathbf{M}_2^z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} w + 10 & -6 - w^{-1} \\ w + 6 & -5 \\ -6 w - 1 & w + 6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{M}_0^y \\ \mathbf{M}_1^y \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} w \\ w \\ 0 \end{bmatrix},$$

soit, avec  $\Delta = w^3 - 24w^2 + 94w - 16$ :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{M}_{0}^{v} \\ \mathbf{M}_{1}^{y} \end{bmatrix} = \frac{w}{\Delta} \begin{bmatrix} w^{2} + 3w - 4 \\ 6w^{2} - 11w \end{bmatrix}, \qquad \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{0}^{v} \\ \mathbf{M}_{1}^{x} \\ \mathbf{M}_{2}^{xz} \end{bmatrix} = \frac{w}{\Delta} \begin{bmatrix} w^{2} - 8w - 13 \\ 3w^{2} - 23w - 8 \\ 6w^{2} - 49w - 4 \end{bmatrix}.$$

La fonction génératrice des moments s'écrit

$$\Phi(t) = \beta^{\scriptscriptstyle 6}[\,M_{\scriptscriptstyle 0}^{\scriptscriptstyle Y} + \alpha\beta\,M_{\scriptscriptstyle 1}^{\scriptscriptstyle Y}\,] + \alpha^{\scriptscriptstyle 3}[\,M_{\scriptscriptstyle 0}^{\scriptscriptstyle x} + \beta\,M_{\scriptscriptstyle 1}^{\scriptscriptstyle x} + \alpha\beta\,M_{\scriptscriptstyle 2}^{\scriptscriptstyle x}\,].$$

- (\*) Séance du 20 mai 1959.
- (1) La seule condition à imposer à  $f_1$  et à  $f_2$  est que  $(L_1)$  et  $(L_2)$  représentent des fonctions non décroissantes de x.
- (2) Rappelons que P désigne la frontière passive, ensemble des points suivant immédiatement un point de la bande, soit à travers  $(L_1)$  (ensemble  $P_y$ ), soit à travers  $(L_2)$  (ensemble  $P_x$ )  $P = P_x + P_y$ . On définit de même la frontière active  $A = A_x + A_y$ , ensemble des points précédant immédiatement un point de la bande.
  - (3) Les  $\alpha_i$  s'obtiennent par simple lecture du graphique.
- (\*) Ce qui entraîne  $E^{\lambda}K_{i}^{\gamma}=0$  pour  $\lambda<0$ ; K(x,y)=1 sur les demi-axes Ox et Oy, à l'intérieur de la bande.
- (5) En définitive K(x, y) = 0 en tout point de  $A_x$  extérieur au domaine x > 0, y < 0, x + y < 0.
  - (6) Les accolades indiquent une matrice colonne; T est le symbole de la transposition.

PLANS D'EXPÉRIENCE. — Coefficient d'efficacité d'un bloc incomplet partiellement équilibré. Note (\*) de M<sup>me</sup> Monique Lafon, présentée par M. Georges Darmois.

Théorème. — Le coefficient d'efficacité d'un bloc incomplet partiellement équilibré atteint son maximum lorsque le plan d'expérience est équilibré.

Les notations sont celles déjà employées dans des Notes précédentes (1),(2).

D'après les travaux d'Oscar Kempthorne, le coefficient d'efficacité d'un plan d'expérience peut se mettre sous la forme

$$E = \frac{v - 1}{r - u_i}$$

$$r \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{r - u_i}$$

Dans le cas d'un bloc incomplet partiellement équilibré à deux classes associées

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{v} - \mathbf{I}}{r \left[ \frac{\alpha_1}{r - \frac{r - z_1}{k}} + \frac{\alpha_2}{r - \frac{r - z_2}{k}} \right]} = \frac{\mathbf{v} - \mathbf{I}}{rk} \frac{r^2(k - \mathbf{I})^2 + r(k - \mathbf{I})(z_1 + z_2) + z_1 z_2}{r(k - \mathbf{I})(\alpha_1 + \alpha_2) + \alpha_1 z_2 + \alpha_2 z_1},$$

avec

$$egin{aligned} 4\,z_1\,z_2 &= [\,\lambda_1 + \lambda_2 + \,\gamma\,(\,\lambda_1 - \lambda_2)\,]^2 + \Delta\,(\,\lambda_1 - \lambda_2)^2 \ &= (x - \gamma\,y)^2 - \Delta\,y^2 \quad \text{avec} \quad x = \lambda_1 + \lambda_2, \qquad y = \lambda_4 - \lambda_2; \ z_1 + z_2 &= \lambda_1 + \lambda_2 - \gamma\,(\,\lambda_1 - \lambda_2) = x - \gamma\,y; \ lpha_1 + lpha_2 &= v - 1; \ x - \lambda_1 + \lambda_2, \qquad y = \lambda_1 - \lambda_2; \ 2\,(lpha_1 z_2 + lpha_2 z_1) = (x - 2\gamma\,y)\,(v - 1) - y\,(n_1 - n_2), \end{aligned}$$

or, d'après les résultats obtenus dans la Note (2):

$$y(n_1 - n_2) = \frac{r^2(v - 1) \left[ 2(a_1\lambda_1 + a_2\lambda_2) \right] + (\lambda_1 + \lambda_2) (r - bk)}{r}$$
$$= 2r(k - 1) - x(v - 1)$$

et

$$E = \frac{v - 1}{rk} \frac{\left[r(k - 1) + \frac{x - \gamma y}{2}\right]^{2} - \frac{\Delta}{4}y^{2}}{(v - 1)[r(k - 1) + x - \gamma y] - r(k - 1)}$$

si y = 0:

$$\lambda_1 = \lambda_2 + \frac{x}{2} - \lambda_1$$

le plan est un bloc incomplet équilibré, et

$$x(v-1) = 2r(k-1),$$
  $E_1 = \frac{\lambda v}{rk} = 1 - \frac{r-\lambda}{rk}.$ 

Démontrons que E<sub>1</sub> est un maximum de E (x, y) (r, k, v étant constants)

$$\frac{rk}{v-1}E = \frac{N}{D}$$

et

$$\begin{split} \frac{\mathbf{N}_{x}^{'}}{\mathbf{D}_{x}^{'}} &= \frac{\left[r(k-1) + \frac{x - \gamma y}{2}\right] \left[\mathbf{1} - \gamma_{x}^{'} y\right] - \frac{\Delta_{x}^{'}}{4} y^{2}}{(v-1) \left[\mathbf{1} - \gamma_{x}^{'} y\right]}, \\ \frac{\mathbf{N}_{y}^{'}}{\mathbf{D}_{y}^{'}} &= \frac{\left[r(k-1) + \frac{x - \gamma y}{2}\right] \left[\gamma + \gamma_{y}^{'} \gamma\right] + \frac{\Delta}{2} y + \frac{\Delta_{y}^{'}}{4} y^{2}}{(v-1) \left(\gamma + \gamma_{y}^{'} y\right)}, \end{split}$$

pour

$$y = 0, x = 2\lambda: \quad \frac{N_x'}{D_x'} = \frac{N_y'}{D_y'} = \frac{r(k-1) + \lambda}{\varrho - 1},$$

 $E_i$  est donc un extremum de E(x, y).

Les conditions du second ordre étant vérifiées, E, est maximum de E.

- (\*) Séance du 20 mai 1959.
- (1) Comptes rendus, 244, 1957, p. 1714.
- (2) Comptes rendus, 245, 1957, p. 1774.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — Champ aérodynamique autour de diapasons en vibration. Note (\*) de MM. Charles Chartier, Joseph-Maurice Bourot et M<sup>11e</sup> Odette Guilloton, présentée par M. Henri Villat.

L'application de la chronophotographie à la visualisation, par suspensions particulaires, des mouvements vibratoires dans l'air a permis de nombreuses études (¹). Nous nous proposons ici d'obtenir une image du champ aérodynamique autour d'un diapason, en utilisant plusieurs types dont les branches, toujours cylindriques, diffèrent par la nature et les dimensions de leur section (cercle, carré, rectangle).



Les vibrations du diapason sont entretenues électromagnétiquement. Leur fréquence propre est abaissée, par l'addition de surcharges cylindriques, de 115 à 25 Hz, afin d'obtenir une amplitude favorable à une bonne visualisation.

L'étude complète du champ a été faite, en éclairant, d'une part, suivant des sections planes normales aux branches du diapason et, d'autre part, suivant des sections parallèles à ses plans de symétrie.

A titre d'exemple, la photographie présentée visualise le champ aérodynamique autour d'un diapason à branches circulaires de 2,2 cm de diamètre, vibrant à une fréquence de 25 Hz. Les lignes de courant sont fermées sur chaque cylindre : la puissance acoustique rayonnée est faible. La vitesse diminue assez vite à mesure qu'on s'éloigne du diapason.

Pour une même amplitude de vibration, les branches de section rectan-

gulaire donnent naissance à des circulations beaucoup plus importantes, mais la répartition des vitesses vibratoires reste sensiblement identique; les lignes de vibration sont plus aplaties, elles tendent à suivre le contour des branches.

Les clichés que nous avons obtenus se prêtent aux mesures de vitesses, au calcul des pressions, au tracé des lignes de courant et des équipotentielles. Ils permettent, en particulier, de déterminer les nappes de silences, correspondant à une valeur stationnaire de la pression et dont l'existence est bien connue.

Un calcul théorique approché, basé sur l'existence d'un écoulement alternatif à potentiel, est justifié, avec une bonne approximation, par les résultats expérimentaux ainsi obtenus.

Dans le cas de branches circulaires, de rayon R et dont les axes sont à une distance 2d, le potentiel  $\varphi$  et la fonction de courant  $\psi$  sont donnés par les formules suivantes, en employant les notations conventionnelles

$$egin{array}{ll} \psi = & 2 \mathrm{A} \omega \, \mathrm{R}^2 d \cos \omega \, t \, rac{r^2 \cos 2 \, heta - d^2}{r^4 - 2 \, r^2 \, d^2 \cos 2 \, heta + d^4}, \ \psi = & -2 \mathrm{A} \omega \, \mathrm{R}^2 \, d \cos \omega \, t \, rac{r^2 \sin 2 \, heta}{r^2 - 2 \, r^2 \, d^2 \cos 2 \, heta + d^4}. \end{array}$$

(\*) Séance du 25 mai 1959.

(1) Voir notamment: Comptes rendus, 230, 1950, p. 2269; 243, 1956, p. 2004; 245, 1957, p. 2470.

MÉCANIQUE DES SOLS. — Sur une méthode approchée de la détermination des états d'équilibre limite des massifs plans à faible frottement interne. Note (\*) de M. Robert Nègre, présentée par M. Albert Caquot.

On sait que l'équilibre limite plan, des sols à frottement interne d'angle p non nul et à cohésion de coefficient K, peut être décrit en axes rectangulaires, au moyen des équations de W. W. Sokolovsky [cf. (1), chap. I].

(1) 
$$\begin{cases} \frac{\partial \xi}{\partial x} + \operatorname{tg}\left(\frac{\xi - \eta}{2} + \mu\right) \frac{\partial \xi}{\partial y} = a(\rho, X, Y, \xi, \eta), \\ \frac{\partial \eta}{\partial x} + \operatorname{tg}\left(\frac{\xi - \eta}{2} - \mu\right) \frac{\partial \eta}{\partial y} = b(\rho, X, Y, \xi, \eta). \end{cases}$$

On désigne par :

X, Y, les composantes, données a priori, des forces de volume;  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\tau_{xy}$ , les composantes du tenseur des contraintes au point M(x, y);  $\varphi(x, y)$  l'angle avec Ox de la contrainte principale majeure.

On pose  $2\mu = \pi/2 - \rho$ ;

(2) 
$$\sigma = \frac{1}{2} (\sigma_x + \sigma_y) + K \cot \varphi,$$

$$\xi = \frac{\cot \varphi}{2} \log \frac{\sigma}{K} + \varphi,$$

$$\tau_i = \frac{\cot \varphi}{2} \log \frac{\sigma}{K} - \varphi,$$

$$\left\{ \frac{a}{b} \right\} = \mp \frac{X \sin(\varphi \mp \mu) - Y \cos(\varphi \mp \mu)}{2 \sigma \sin \varphi \cos(\varphi \pm \mu)}.$$

Dans les cas concrets, l'intégration du système hyperbolique (1) ne peut, sauf rares exceptions, être abordée que par les méthodes numériques, dont la plus répandue repose sur l'emploi des multiplicités caractéristiques; on en trouvera dans (2) des descriptions très poussées.

La simplicité relative des équations (1) de l'équilibre limite fait de ce système un instrument de calcul numérique spécialement efficace.

Toutefois, les relations (2) et le système (1) perdent toute signification pour  $\rho = o$ . Or, dans ce cas, justement, on a déterminé sous forme finie un grand nombre d'états limites fort intéressants dans l'Art de l'Ingénieur [cf. (4), chap. V].

W. Sokolovsky nous a alors posé le problème suivant :

Peut-on utiliser cette circonstance pour construire, par continuité, des états, voisins des précédents, correspondant à  $\rho \neq 0$ , mais petit?

L'objet de cette Note est d'indiquer l'étape principale d'une solution élémentaire de la question.

Utilisant une suggestion de J. Kravtchenko, nous avons formé les équations générales de l'équilibre, valables pour p tendant vers zéro.

En posant  $\Delta(x, y) = (1/2) (\sigma_x + \sigma_y)$ , les nouvelles inconnues  $\Delta$  et  $\varphi$  sont solutions de

(3) 
$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \Delta}{\partial x} (\mathbf{1} + \sin \rho \cos 2 \varphi) + \frac{\partial \Delta}{\partial y} \sin \rho \sin 2 \varphi \\ - 2(\Delta \sin \rho + \mathbf{K} \cos \rho) \left[ \sin 2 \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \cos 2 \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right] = \mathbf{X}, \\ \frac{\partial \Delta}{\partial x} \sin \rho \sin 2 \varphi + \frac{\partial \Delta}{\partial y} (\mathbf{1} - \sin \rho \cos 2 \varphi) \\ + 2(\Delta \sin \rho + \mathbf{K} \cos \rho) \left[ \cos 2 \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \sin 2 \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right] = \mathbf{Y}.$$

Le système (3), équivalent à (1), pour  $\rho \neq 0$ , est encore du type hyperbolique, mais à coefficients fonctions de  $\rho$ , holomorphes pour  $\rho = 0$ .

Pour fixer les idées, posons-nous relativement au système (3), le problème de Cauchy à données holomorphes. On sait que la solution est développable en séries entières de  $\rho$ ; on peut dès lors utiliser  $\rho$  comme petit paramètre au sens de Poincaré.

En nous limitant aux trois premiers ordres, les développements limités de  $\Delta$  et  $\phi$  sont

(4) 
$$\begin{cases} \Delta(x, y) = \sum_{n=0}^{n=2} \rho^n \Delta_n(x, y), \\ \varphi(x, y) = \sum_{n=0}^{n=2} \rho^n \varphi_n(x, y). \end{cases}$$

Des calculs longs, mais faciles, permettent de former les équations que vérifient les approximations successives  $\Delta_n$ ,  $\varphi_n$  (n = 0, 1, 2); en identifiant dans le système (3) les coefficients de  $\rho^n$ , on obtient les trois systèmes aux approximations :

(5) 
$$\begin{cases} \cos 2 \varphi_0 \frac{\partial \Delta_n}{\partial x} + \sin 2 \varphi_0 \frac{\partial \Delta_n}{\partial y} + 2 \mathbf{K} \frac{\partial \varphi_n}{\partial y} = \mathbf{E}_n, \\ \sin 2 \varphi_0 \frac{\partial \Delta_n}{\partial x} - \cos 2 \varphi_0 \frac{\partial \Delta_n}{\partial y} - 2 \mathbf{K} \frac{\partial \varphi_n}{\partial x} = \mathbf{F}_n. \end{cases}$$

Où l'on a posé:

On vérifie que les approximations successives sont solutions des équations, linéaires pour n plus grand ou égal à 1, dont les deuxièmes membres seuls sont dépendants de n: pour n = 0, on retrouve, en posant  $\chi = (1/2K)(\Delta - \gamma x)$ , le système étudié au chapitre V de  $\binom{1}{2}$ .

Les bicaractéristiques de (4) sont définies par le système

$$\begin{split} \frac{dy}{dx} &= tg\left(\phi_0 \pm \frac{\pi}{4}\right), \\ \frac{d\Delta_n}{dx} &= 2\,K\,\frac{d\phi_n}{dx} = -\,tg\left(\phi_0 \pm \frac{\pi}{4}\right) \left[\,\cos 2\,\phi_0 F_n - \sin 2\,\phi_0\,E_n\,\right] \, + (\sin 2\,\phi_0 F_n + \cos 2\,\phi_0 E_n). \end{split}$$

On notera que les traces des multiplicités caractéristiques dans le plan Oxy sont indépendantes de n, circonstance qui simplifie les calculs numériques lorsque la solution de n = 0 est connue.

Une solution approchée pourra être ainsi déterminée pour  $o < \rho < \rho_0$ ,  $\rho_0$  étant défini par la précision imposée *a priori*.

La méthode peut être adaptée au cas où les données présentent des singularités de types usuels.

(\*) Séance du 20 mai 1959.

(1) W. W. Sokolovsky, La statique des milieux cohérents, Édition d'État de la littérature technico-théorique (en russe), 2e éd., Moscou, 1954, p. 1-270.

(2) D. J. Panov, Résolution numérique des systèmes quasi linéaires hyperboliques d'équations aux dérivées partielles, Édition d'État de la littérature technico-théorique (en russe), 2° éd., Moscou, 1957, p. 1-215.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble.)

ASTROPHYSIQUE. — Variation de la période primaire de RR Lyræ entre 1899 et 1956. Note de M<sup>IIe</sup> Anne-Marie Fringant, présentée par M. André Danjon.

Mise en évidence d'une brusque et importante variation de période primaire en 1940 et comparaison de la période réelle entre 1940 et 1956 à celle prévue par Detre en 1941.

Pour étudier la période de RR Lyræ, mesurons les intervalles de temps p qui séparent deux reproductions consécutives d'une particularité bien définie de sa courbe de lumière : le milieu de la montée, par exemple. Plusieurs années d'observations montrent que p subit deux sortes de variations :

1º p varie d'un cycle à l'autre, mais reprend la même valeur après 72 cycles environ; soit P sa valeur moyenne comptée sur 72 cycles consécutifs:

2º si l'on observe plusieurs séries de 72 cycles consécutifs, on voit que les valeurs moyennes P obtenues dans ces différentes séries ne sont pas égales : la valeur moyenne P est elle-même soumise à une variation lente.

C'est l'étude de cette variation lente qui fait l'objet du présent travail. La formule linéaire la plus propre à représenter les instants des milieux de montée est celle établie par Prager :

(1) J. J. hél. 
$$= 2414856^{\dagger},408 + 0^{\dagger},56683735 E$$
,

où o',566 837 35 =  $P_0$  est une valeur moyenne de P et E le nombre entier de cycles écoulés depuis l'instant 2 414 8561,408.

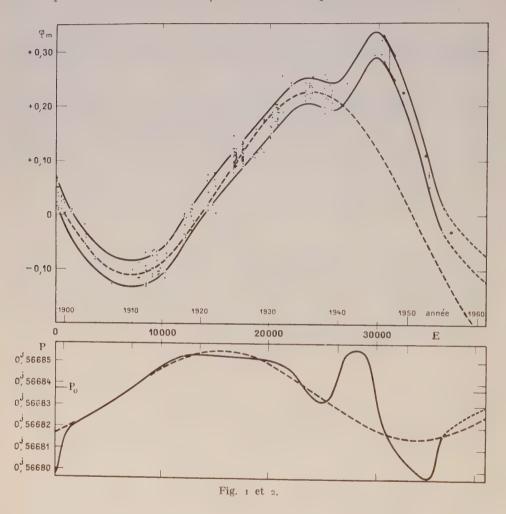
Les autres parties du cycle sont évidemment représentées par la formule

(2) J. J. hél. = 
$$2414856^{\circ},408 + 0^{\circ},56683735 (E + \varphi),$$

où  $\varphi$  est une fraction de cycle. A cause des fluctuations de période, les milieux de montée observés ne correspondent pas toujours à  $\varphi = 0$ , mais à des  $\varphi_m$  voisins de o. Notons les instants des milieux de montée par leur E et leur  $\varphi_m$ .

Sur la figure 1 les  $\varphi_m$  observés depuis 1899 jusqu'à 1956 (observations visuelles, photographiques, photoélectriques) sont portés en fonction des E correspondants (petits points). Les mesures de 1899 à 1941 ont été prises dans l'article de Detre (¹) où elles étaient déjà rassemblées; les suivantes proviennent de différents auteurs (³) à (³). La dispersion des points provient un peu des erreurs expérimentales, mais surtout de la période secondaire de 72 cycles. Mes propres mesures, spectrophotométriques, sont figurées par trois gros points, représentant chacun une moyenne de 10 à 20 nuits d'observations.

En 1947, Walraven (2) observe une dérive de la période de — 0,000 o 37  $P_0$  par rapport à  $P_0$ . Éliminant cette dérive par une correction convenable des  $\varphi$  calculés par la formule (2) puis faisant des moyennes de ses très nombreuses observations en tenant compte de la période secondaire, je trouve que celle-ci fait varier  $\varphi_m$  avec une amplitude de  $\pm$  0,024 autour



de la valeur + 0,294. Les mesures de Walraven sont transcrites sur la figure 1 sous forme de deux tangentes :

$$\phi_m = 0.294 \pm 0.024 - 0.000037$$
 (E – 30 800).

Deux lignes parallèles sont tracées, distantes de 0,048. La ligne médiane, non tracée, représente la variation du  $\varphi_m$  moyen  $(\varphi_m)$  et traduit la variation de la période primaire. Les deux lignes tracées délimitent la région dans laquelle la phase secondaire fait osciller  $\varphi_m$ . Pour E > 26 000, les observations étant moins nombreuses, le tracé a été guidé par les phases secondaires des observations, phases qui déterminent la position du  $\varphi_m$  correspondant par rapport au  $\varphi_m$ , et en supposant une période de 35 000 cycles

(soit 54 ans) indiquée par un adoucissement de la pente après E = 35 ooo.

Detre, en 1941, représente bien les observations antérieures par une relation de la forme  $\overline{\varphi}_m = a + bE + c\sin(E - E_0)$  tracée en trait discontinu sur la figure 1. Mais en 1940, les observations sont brusquement en gros désaccord avec la formule, puis la courbe réelle a une très forte pente; ce qui explique les  $\varphi_m$  inattendus observés par Walraven en 1947 et par Hardie en 1953.

La figure 2 représente la variation de la période primaire exprimée en jours et déduite de la courbe de la figure 1 par la relation

(3) 
$$P(E) = P_0 + P_0 \frac{d\overline{\varphi}_m}{dE}.$$

La relation donnée par Detre est représentée en trait discontinu. A partir de 1940, la période primaire est soumise à des variations très fortes et imprévisibles. Elle passe de sa valeur maximale à sa valeur minimale en 5 000 cycles, entre 1945 et 1953, variant ainsi de 0,000 06 = 6 s.

La variation de la période primaire de RR Lyræ est un phénomène très complexe dont aucune formule ne peut rendre compte.

- (1) L. Detre, Mitteilungen der Sternwarte Budapest-Svabhegy, 2, 1943, p. 71.
- (2) TH. WALRAVEN, B. A. N., 11, 1949, p. 17.
- (3) R. HARDIE, Ap. J., 122, 1955, p. 256.
- (4) G. MÜNCH et L. TERRAZAS. Ap. J., 103, 1946, p. 371.
- (5) J. STEBBINS, P. A. S. P., 65, 1953, p. 118.
- (6) C. GORDON et G. KRON, Ap. J., 106, 1947, p. 318.
- (7) R. HARDIE (Communication privée).
- (8) P. Broglia et A. Masani, Memorie della Societa Astronomica Italiana, 28, 1957, p. 41.

(Institut d'Astrophysique, Paris.)

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — Sur la forme mathématique des lois physiques : théorème général concernant l'invariance imposée au système d'équations représentant un phénomène. Note de M. René Saint-Guilhem, présentée par M. Maurice Roy.

Tout groupe continu de changements d'unités est défini par un système de relations monomes entre les multiplicateurs appliqués aux unités des différentes espèces. Il en résulte que si un système d'équations où figurent seulement des variables réelles x, mesures de certaines grandeurs, est valable dans une famille continue de systèmes d'unités, il peut s'écrire au moyen de monomes (constitués par les x) en nombre inférieur à celui des x.

Ce théorème fondamental conduit notamment à une méthode d'analyse dimensionnelle qui, contrairement aux méthodes usuelles, donne d'emblée le maximum d'informations qu'on puisse obtenir par des considérations d'homogénéité.

Le théorème de Vaschy, qui constitue le fondement des méthodes systématiques d'analyse dimensionnelle, peut être énoncé sous diverses formes équivalentes (¹). Quelle que soit cette forme, il s'applique exclusivement aux équations dont on suppose, a priori, l'invariance dans les changements d'unités d'une « structure dimensionnelle » (²).

Ce théorème peut être avantageusement remplacé, comme base de la théorie de l'homogénéité des équations physiques, par un autre beaucoup plus général : les changements d'unités conservant la validité d'un système d'équations de forme quelconque (3) sont nécessairement ceux d'une structure dimensionnelle.

Pour établir ce résultat, nous démontrons d'abord un lemme qui présente, au surplus, un intérêt propre; car, s'ajoutant à des considérations d'ordre pratique (facilité des calculs de changements d'unités), il justifie l'emploi exclusif en physique des types dimensionnels : tout groupe continu de changements d'unités est nécessairement défini par une structure dimensionnelle  $\Sigma$ . Cette proposition se déduit des propriétés des groupes de translations dans l'espace à n dimensions (sous-groupes du groupe additif  $\mathbb{R}^n$ ).

On démontre également que toute équation invariante dans le groupe, où figurent seulement des variables réelles  $x_i$  mesurant p grandeurs, de la forme

$$\mathrm{E}(x_1, x_2, \ldots, x_p) = 0$$

peut être mise sous la forme

$$F(X_1, X_2, \ldots, X_m) = 0,$$

les  $X_h$  étant des monomes indépendants en nombre m < p, invariants dans le groupe  $\Sigma$ :

(3) 
$$X_h = x_1^{a_1^h} \ x_2^{a_2^h} \dots x_{p^h}^{a_h^h}.$$

On démontre, d'autre part, que si une équation de forme quelconque (¹) ou un système de telles équations est valable pour une famille continue de systèmes d'unités, il admet un groupe continu de changements d'unités.

Le rapprochement de ces deux propositions conduit alors au théorème annoncé ci-dessus :

a. Si un système quelconque (3) d'équations physiques E est valable dans une famille continue de systèmes d'unités, l'invariance de ce système E définit un groupe dimensionnel de changements d'unités.

Autrement dit, si une famille continue de systèmes d'unités assure l'invariance d'un système d'équations, cette famille est nécessairement dimensionnelle. Le système peut être alors qualifié d'homogène.

b. Pour qu'un système d'équations physiques E où figurent exclusivement p variables réelles soit valable dans une famille continue de systèmes d'unités, il faut et il suffit (4) qu'il puisse s'écrire au moyen de monomes en nombre inférieur à p, constitués avec les p variables.

Si cette condition est satisfaite, et si n désigne le nombre minimum des monomes nécessaires, le groupe des changements d'unités compatibles avec la validité de E est défini par l'invariance de n monomes indépendants.

Ce théorème a de nombreuses applications; il permet notamment d'édifier correctement la théorie des systèmes d'unités et celle de la similitude. Il conduit à une méthode d'analyse dimensionnelle parfaitement sûre et fournissant d'emblée le maximum d'informations qu'on puisse espérer obtenir, quant aux équations inconnues, par des considérations d'homogénéité.

Cette méthode comporte les opérations suivantes :

2. mettre le problème en équation, c'est-à-dire poser le système des équations « de départ » E (il n'est généralement pas indispensable de les écrire explicitement);

 $\beta$ , en application de la propriété (a) ci-dessus, écrire les n relations dimensionnelles définissant le groupe  $\Sigma$  de changements d'unités qui conserve le système E;

 $\gamma$ , énumérer les équations inconnues constituant le système final F qu'on cherche, et les p grandeurs qui doivent y figurer (ces équations sont une conséquence du système E);

 $\delta$ . déduire du groupe  $\Sigma$  le groupe de changements d'unités  $\Sigma'$  qui conserve le système F; il est défini par  $n' \leq n$  relations dimensionnelles indépendantes;

 $\epsilon$ . former, avec les p grandeurs de F, n' monomes X indépendants et invariants dans  $\Sigma'$  Les équations F s'écrivent au moyen des monomes X.

L'originalité de cette méthode réside dans le choix, pour chaque problème, d'un type de changements d'unités adapté à ce problème, c'est-à-dire comportant le maximum possible d'espèces fondamentales. Dans les méthodes usuelles au contraire, on emploie un type classique choisi a priori sans raison précise, ce qui limite de façon gratuite les possibilités de l'analyse dimensionnelle; les résultats obtenus dans ces conditions sont généralement incomplets, et l'on ignore dans quelle mesure ils le sont. La discussion des paradoxes auxquels mènent ces méthodes imparfaites nous a déjà conduit à la même conclusion (5).

Remarque. — Le même principe, c'est-à-dire l'adaptation du type au problème considéré grâce à l'arbitraire existant dans le choix des unités, permet de donner le maximum d'efficacité à la vérification d'un calcul par homogénéité.

Un exposé plus détaillé sera publié très prochainement dans un autre Recueil.

(¹) Pour un exposé plus complet, voir notre Mémoire : Annales des Mines, 5, 1948, p. 9-41.

La priorité de Vaschy est certaine (cf. Annales Télégraphiques, Paris, 1892, p. 25-28). Elle est cependant méconnue dans certains pays, notamment aux États-Unis, où ce théorème est connu sous le nom de  $\pi$ -theorem.

- (2) Une structure dimensionnelle est définie par un système de relations monomes de la forme  $\lambda_1^{a_1^h}$ ,  $\lambda_2^{a_2^h}$ ,  $\lambda_q^{a_q^h} = 1$  entre les multiplicateurs, appliqués aux unités des diverses espèces. Une telle structure définit un groupe de changements d'unités.
- (3) où peuvent figurer les signes d'opérations telles que dérivation, intégration, etc. portant sur des fonctions qui sont affectées d'un multiplicateur dans un changement d'unités. Tel est le cas d'une équation aux dérivées partielles.

Un tel système constitue une relation entre variables réelles (mesures au sens usuel de certaines grandeurs physiques) et variables vectorielles, c'est-à-dire éléments d'espaces vectoriels (qui représentent d'autres grandeurs physiques telles que distribution de la température dans un corps solide, champ électrique dans un domaine, etc.).

Cette extension de la notion de grandeur mesurable est nécessaire à l'établissement d'une théorie générale satisfaisante.

(4) Nous démontrons que la condition est nécessaire; il est évident qu'elle est suffisante.

(5) Comptes rendus, 226, 1948, p. 384.

MÉTROLOGIE. — Élimination de l'erreur expérimentale par une stylisation lorsque le résultat cherché ne dépend pas linéairement des mesures. Note de M. Pierre Vernotte, présentée par M. Albert Pérard.

La stylisation de l'erreur expérimentale, indiquée dans une Note antérieure, et appliquée avec succès lorsque le résultat cherché dépend linéairement des mesures, continue à réussir dans le cas contraire, moyennant un alourdissement notable du calcul, à condition que l'aberration des points ne soit pas trop grande.

Dans une Note antérieure (¹), nous avons montré comment un résultat physique, déduit de l'étude locale de la courbe expérimentale pouvait, lorsqu'il dépend linéairement des données utilisées à sa détermination, être débarrassé de l'erreur expérimentale grâce à une stylisation de celle-ci en une somme de composantes sinusoïdales de périodes 2, 3, 4, ....

Lorsque cette linéarité n'existe pas, la méthode tombe : nous allons indiquer comment il faut alors la modifier (de toute façon il faut que l'aberration des valeurs du résultat cherché soit faible, ce qui conduira, en général, à sauter de m en m points expérimentaux). Et d'abord sur l'exemple simple de la recherche de la base r d'une loi expérimentale exponentielle  $y_x = Ar^x + B$ .

La lecture est  $Y_x$ , et l'imprécision,  $\varepsilon_x$ . Le résultat r devrait être la quantité constante :

$$r = \frac{\mathbf{Y}_{x+1} - \mathbf{Y}_x + \varepsilon_{x+1} - \varepsilon_x}{\mathbf{Y}_{x+2} - \mathbf{Y}_{x+1} + \varepsilon_{x+2} - \varepsilon_{x+1}},$$

et l'on calcule des valeurs approchées  $r_x = (Y_{x+1} - Y_x)/(Y_{x+2} - Y_{x+1})$ . La comparaison entre les deux expressions donne

$$r \sim \frac{r_x(Y_{x+2}-Y_{x+1})+\varepsilon_{x+1}-\varepsilon_x-r(\varepsilon_{x+2}-\varepsilon_{x+1})}{Y_{x+2}-Y_{x+1}}$$

Dans les groupements compensateurs, les  $\varepsilon$  seront multipliés par des constantes si l'on considère, au lieu de r et  $r_x$ , leurs produits par  $(Y_{x+2}-Y_{x+4})$ . On formera donc  $(^4)$  les groupements  $\sigma_x^{(1)}=r_x+r_{x+4}$ ,  $\sigma_x^{(2)}=\sigma_x^{(1)}+\sigma_{x+4}^{(1)}+\sigma_{x+2}^{(1)}+\sigma_{x+4}^{(1)}$ , ..., non pas à partir des  $r_x$ , mais à partir des  $\rho_x=r_x\,(Y_{x+2}-Y_{x+4})$ . (Les  $\sigma$  ne sont plus périodiques, mais ont une allure moyenne lentement variable. Pour juger de la qualité de leur régularisation progressive, on calculera les différences successives d'un ordre, peu élevé, ce qui supprimera pratiquement les lentes variations). On est ramené au problème antérieurement  $(^4)$  traité. Arrivé ainsi, par un ordre de sommation M, à une régularisation suffisante, ayant effectué les groupements compensateurs  $\sigma$  sur les  $\rho_x$  et sur les  $(Y_{x+2}-Y_{x+4})=z_x$ , on calculera les rapports  $\rho_x/z_x$ , dont les valeurs devront se ranger sur un arc représentant au moins une demi-période de sinusoïde, et l'on en déduira, comme antérieurement  $(^4)$ , la valeur de r, ordonnée moyenne de la sinusoïde.

Cette procédure assez simple a réussi, à cause du caractère exponentiel de la loi. Dans le cas général, si l'on cherche, par exemple, le paramètre C de la loi y = F(x, A, B, C), C se déduirait de l'élimination de A et B entre les relations

$$y_x = F(x, A, B, C), \quad y_{x+1} = F(x+1, A, B, C), \quad y_{x+2} = F(x+2, A, B, C),$$

ce qui conduit ( $\Phi$  étant une fonction qu'il est inutile de posséder explicitement), à

$$C = \Phi(x, y_k, y_{k+1}, y_{k+2}) = \Phi(x, u, v, w).$$

On connaît avec une approximation suffisante les dérivées partielles, U, V, W, de  $\Phi$  par rapport à u, v, w.  $C_x$  se calculant d'après la lecture brute  $Y_x$  (avec  $y_x = Y_x + \varepsilon_x$ ), on a

(1) 
$$C = C_x + U_x \varepsilon_x + V_x \varepsilon_{x+1} + W_x \varepsilon_{x+2}.$$

Appliquons la stylisation

$$\varepsilon_{x} = \sum \left( \alpha_{p} \cos \frac{2\pi x}{p} + \beta_{p} \sin \frac{2\pi x}{p} \right),$$

les p constituant la suite 2, 3, 4, ...,  $p_1$ , et une composante d'ordre  $Q > p_1$  pouvant servir à représenter l'effet des composantes non explicitées. Portons dans (1)

(2) 
$$C = C_x + \sum \left( U_x + V_x \cos \frac{2\pi}{p} + W_x \cos \frac{4\pi}{p} \right) \left( \alpha_p \cos \frac{2\pi x}{p} + \beta_p \sin \frac{2\pi x}{p} \right) + \sum \left( V_x \sin \frac{2\pi}{p} + W_x \cos \frac{4\pi}{p} \right) \left( -\alpha_p \sin \frac{2\pi x}{p} + \beta_p \cos \frac{2\pi x}{p} \right).$$

La composante d'ordre p interviendra avec les amplitudes constantes qui permettront son élimination par les groupements  $\sigma$ , si, ayant déjà déblayé les composantes d'ordre < p, on divise les deux membres par la quantité, connue, qui multipliera alors  $[\alpha_p \cos(2\pi x/p) + \beta_p \sin(2\pi x/p)]$ , effectuant ensuite un groupement  $\sigma$  d'ordre p, puis divisant l'équation résultante par la quantité, connue, qui se trouvera alors multiplier  $[-\alpha_p \sin(2\pi x/p) + \beta_p \cos(2\pi x/p)]$ , et effectuant enfin un nouveau groupement d'ordre p: la composante d'ordre p sera alors ainsi effectivement éliminée à son tour.

Il faut en outre, comme dans le cas simple ci-dessus examiné, calculer les groupements relatifs aux multiplicateurs  $Z_x$  successifs subis par les  $C_x$  devenus ainsi  $\Gamma_x$ . Arrivé à une régularisation jugée suffisante, on forme comme plus haut les rapports  $\Gamma_x/Z_x$ , et l'on achève semblablement. Le calcul semble très lourd, mais il est efficace. Nous l'avons expérimenté avec succès sous sa forme simple, pour trouver la constante de temps d'une courbe de refroidissement spontané.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 240, 1959, p. 1822.

THERMODYNAMIQUE. — Sur les transformations polymorphiques des cristaux de nitrate de cobalt hexahydraté. Note (\*) de M<sup>11e</sup> Paulette Pouillen et M. Jean Jaffray, présentée par M. Gustave Ribaud.

Mise en évidence de transformations polymorphiques des cristaux de nitrate de cobalt hexahydraté, avec chaleur latente et discontinuité de volume à -33, -21 et +22° C.

La richesse en transformations des cristaux de nitrate de nickel hexahydraté (¹) nous a conduits à étudier, du même point de vue, les cristaux de nitrate de cobalt, par les méthodes habituelles : analyse thermique et dilatométrie.

Les cristaux de nitrate de cobalt hexahydraté étudiés sont obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse, aux environs de 20°C et l'hydratation vérifiée par analyse.

Ce sel, maintenu à 0° pendant un temps suffisant, présente au réchauffement, à  $+22\pm2^{\circ}$ C, une transformation avec chaleur latente et augmentation relative de volume de 1,7 %.

Le même sel, refroidi depuis la température ordinaire jusqu'à  $-75^{\circ}$ C, puis réchauffé, présente deux transformations avec chaleur latente. Cellesci ont lieu à  $-33 \pm 3^{\circ}$ C et  $-21 \pm 2^{\circ}$ C et s'accompagnent de contractions dont les valeurs relatives sont respectivement de 0,3 et 0,6 %.

Si l'on refroidit le sel initial depuis 20°C jusqu'à — 180°C, on observe, pendant le refroidissement, à — 78°C, une transformation qui se traduit par un fort dégagement de chaleur et une contraction relative d'au moins 6 %. Pendant le réchauffement ultérieur, on observe deux transformations avec chaleur latente aux températures de — 33 et — 21°C. La première de ces transformations s'accompagne d'une dilatation relative considérable de 5 %, la seconde d'une variation de volume beaucoup plus faible.

Dans tous les cas on observe, par températures croissantes, la transformation de  $+22^{\circ}$ C signalée précédemment et toujours accompagnée de la même variation relative de volume.

La fusion aqueuse du sel intervient vers +51°C et n'est probablement pas un phénomène simple. Les résultats précédents peuvent être compliqués par l'apparition d'états métastables.

Les mesures de chaleurs spécifiques mettent en évidence ces mêmes transformations et permettent une évaluation approchée des chaleurs latentes. Les résultats de ces mesures feront l'objet d'une publication séparée.

On voit donc que les cristaux de nitrate de cobalt à 6 H<sub>2</sub>O sont encore plus riches en transformations polymorphiques que ceux de nitrate de

nickel. Il semble qu'il n'y ait pas un parallélisme complet entre les températures de transition des deux sels, encore moins entre les variations relatives de volume lors de ces transformations.

(\*) Séance du 25 mai 1959.

(1) J. JAFFRAY et N. RODIER, J. Recherches C. N. R. S., nº 31, juin 1955, p. 252.

(Laboratoire de Thermodynamique du C. N. R. S., Clermont-Ferrand.)

ACOUSTIQUE. — Propagation atmosphérique à longue portée des signaux acoustiques puissants. Note de M. Yves Rocard, présentée par M. Francis Perrin.

Les ondes sonores puissantes prennent dans l'atmosphère une courbure d'autant plus grande que leur amplitude est plus grande. On montre que ce phénomène explique une propagation à 400 km environ du bruit des explosions atomiques même en cas de distribution de température et de vents qui paraîtraient contraires.

Dans une Note antérieure (¹), nous avons montré que lorsqu'une onde acoustique d'amplitude finie se propage dans l'atmosphère, les trajectoires ou rayons sonores prennent de ce seul fait, c'est-à-dire même en l'absence de vent et à température uniforme, un rayon de courbure R qui est donné par l'expression

(1) 
$$\frac{1}{R\cos\theta} = \frac{(5-\gamma)(\gamma+1)}{16} \frac{1}{e^2} \frac{\partial u^2}{\partial z}.$$

 $\theta$  est l'angle du rayon sonore avec l'horizontale,  $\gamma = 1,4$  est le rapport des chaleurs spécifiques dans l'air, c est la vitesse du son à l'altitude z, u enfin est la vitesse de la tranche d'air. L'origine de l'effet réside dans l'augmentation de la vitesse de propagation avec l'amplitude, combiné avec le fait que l'amplitude de la vitesse de l'onde augmente au fur et à mesure que celle-ci atteint des couches d'air, de moins en moins denses en gagnant des altitudes plus élevées.

Pour une onde plane, on peut en effet prendre,

$$u^2 = u_0^2 e^{(3\gamma - 2)\frac{S}{c^2}z} \sim u_0^2 e^{\frac{7}{8}}$$

g, accélération de la pesanteur, z altitude en kilomètres dans la dernière formule, qui exprime une augmentation de  $u^2$  avec l'altitude aussi rapide que la diminution de densité.

Pour une onde qui ne serait pas plane,  $u_0$  est une fonction de la distance parcourue, la même qu'en atmosphère homogène, et le facteur exponentiel subsiste pour marquer l'effet du milieu devenant moins dense en altitude.

Nous désirons montrer maintenant, en application de ces vues, que l'onde sonore puissante résultant d'une explosion nucléaire trouve grâce à ce phénomène un mode de propagation inattendu lui permettant de se recourber le long de la terre en surmontant les courbures défavorables vers le haut que produirait par exemple une distribution de vent en sens contraire de la propagation. Comme on va le voir, tout repose sur la grande amplitude d'une telle onde : des signaux moins puissants échappent à cette courbure favorable, ne peuvent suivre les mêmes trajectoires, et sont définitivement perdus.

Soit donc une onde qui, à 8 km de distance de sa source, véhiculerait dans l'air pendant 4 s, une énergie totale de 10<sup>20</sup> ergs (une explosion de 20 KT représente 8.10<sup>20</sup> ergs au total). On calcule pour cette onde,

à 8 km dans l'air de densité normale une vitesse d'air u=250 cm/s. L'onde de choc d'une bombe de 20 KT donne à l'air une vitesse plus grande à 8 km, mais nous tenons à étaler un peu l'énergie dans le temps. Si cette onde se propage suivant la direction qui monte dans l'angle  $\theta$ , son amplitude de vitesse d'air à r km vaudra,

$$u=250\frac{r}{8}e^{\frac{r\sin\theta}{16}},$$

r en kilomètres, u en centimètres par seconde.

Prenons  $\theta = 45^{\circ}$ ,  $\sin \theta = 0.7$ . Pour  $r \sin \theta = 64$  km, soit à 90 km de distance environ, la vitesse u atteint la valeur c/20, vitesse qui procurerait à l'onde, par la formule (1), un rayon de courbure de l'ordre du rayon de la terre.

Une telle onde a-t-elle pu monter à 64 km d'altitude? Elle a rencontré auparavant un maximum de température vers 55 km, et une distribution de vent qui, pour la moitié des azimuths possible, l'a déjà rabattue sur la terre, par le phénomène classique de la zone de silence. Mais pour les azimuths où la distribution des vents est contraire (soit sensiblement un secteur horizontal de 180°), l'onde, au contraire pointe davantage vers le haut. Elle y trouve un air plus froid (minimum de température vers 80 km) et des vents différents.

Envisageons l'altitude  $r \sin \theta = 80$  km, r voisin de 114 km. Nous calculons par la formule (1) un rayon de courbure qui est 1/3 de celui de la terre, et à 112 km d'altitude, un rayon qui en est le 1/100°. C'est là une courbure relativement énorme. Aucune distribution connue ou vraisemblable de température ou de vent n'est capable de faire mieux que des courbures 1/R cinq fois moins grandes. Donc, vers 100-110 km, notre onde a vu sa trajectoire se ramener vers la terre, qu'elle retrouvera sensiblement à 350 ou 400 km de son point d'explosion.

C'est là à notre avis le mode normal de propagation qui assure le retour vers la terre des signaux d'explosions nucléaires, quel que soit l'état de l'atmosphère, à cette distance minimum prévue de l'ordre de 400 km.

Une explosion beaucoup moins puissante n'est pas audible dans ces conditions parce que,

a. son manque d'amplitude ne lui procure pas la courbure correspondante;

b. même si une distribution favorable de température et de vent lui procurait à peu près la même trajectoire, l'augmentation du libre parcours moyen des molécules dans l'air empêche le maintien de longueurs d'ondes trop courtes, la structure fine du vent intervient dans le même sens. Or, plus une explosion est faible, plus son spectre de bruit est proportionnellement riche en fréquences élevées.

Les explosions nucléaires expérimentales qui ont eu lieu ces dernières années se sont chargées de vérifier les vues exposées ici.

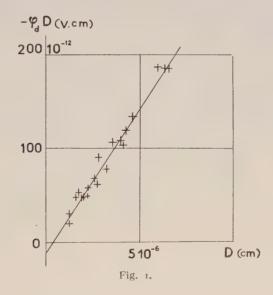
<sup>(1)</sup> Y. Rocard, Comptes rendus, 247, 1958, p. 1973.

ÉLECTRICITÉ. — Pouvoir thermoélectrique et libre parcours moyen dans les lames minces de cobalt. Note (\*) de M<sup>me</sup> France Savornin, présentée par M. Gustave Ribaud.

La théorie de la variation du pouvoir thermoélectrique absolu  $\Phi$  de lames métalliques minces en fonction de leur épaisseur (†) conduit à la relation

$$(1) \Phi = -\frac{1}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{\zeta} \times \left\{ 1 + \left( \frac{d \ln l}{d \ln E} \right)_{E = \zeta} \frac{1 - \frac{3}{4 \cdot x} (1 - e^{-x}) + \frac{x^2}{8} B(x) = \left( \frac{1}{4} - \frac{x}{8} + \frac{x^2}{8} \right) e^{-x}}{1 - \frac{3}{8 \cdot x} (1 - e^{-x}) + \frac{3}{4} \left( x - \frac{x^3}{12} \right) B(x) - \left( \frac{5}{8} - \frac{x - x^2}{16} \right) e^{-x}} \right\}.$$

Nous avons montré dans un précédent article (2) que le coefficient



de  $(d\ln l/d\ln E)_{E=\zeta}$  est égal à  $\alpha/\alpha_z$ ; l'équation (1) se ramène donc à

(2) 
$$\Phi = -\frac{1}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{\zeta} \left[ \tau + \left( \frac{d \ln l}{d \ln E} \right)_{E = \zeta} \frac{\alpha}{\alpha_{\infty}} \right],$$

ζ étant l'énergie limite de Fermi;

l étant le libre parcours moyen des charges de conduction, d'énergie E;  $\alpha$  étant le coefficient de température de la conductibilité  $\sigma$  de la lame mince,  $\alpha$  se rapportant au métal massif.

D'après Bloch, le libre parcours moyen l dépend de l'énergie par une relation de la forme l= Cte. E<sup>n</sup> avec n=2; on en déduit que  $(d \ln l/d \ln E)_{E=\zeta}=n$ 

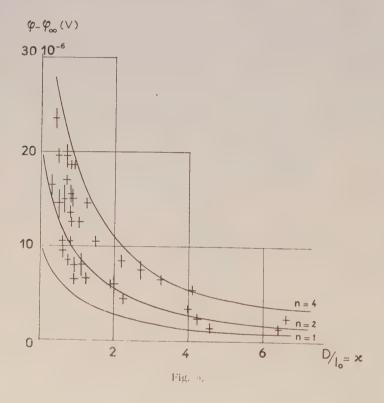
Si l'on détermine le pouvoir thermoélectrique absolu  $\Phi$ , on peut chercher à vérifier que l'équation (2) donne bien pour n la valeur 2. Mais l'expé-

rience permet de mesurer, non directement  $\Phi$ , mais le pouvoir thermoélectrique différentiel  $\varphi$  par rapport à un métal de référence. On a ensuite  $\Phi = \varphi - \varphi_0$ ,  $\varphi_0$  provenant du métal de référence.

En posant (1/e)  $(\pi^2/3)$   $(k^2T/\zeta) = K$ , on peut écrire

(3) 
$$\varphi = \Phi + \varphi_0 = \left[ -K \left( \mathbf{I} + \left[ \frac{d \ln l}{d \ln E} \right]_{E=\zeta} \right) + \varphi_0 \right] + K \frac{d \ln l}{d \ln E} \left( \mathbf{I} - \frac{\alpha}{\alpha_x} \right),$$

or — K ( $\mathfrak{1} + [d \ln l/d \ln E]_{\mathbb{R}=\zeta}$ ) représente le pouvoir thermoélectrique absolu  $\Phi_{\mathbb{R}}$  du métal massif, et l'expression entre crochets du second membre représente le pouvoir thermoélectrique différentiel  $\varphi_{\mathbb{R}}$  pour le métal massif.



Le deuxième terme du second membre représente la perturbation  $\Delta\Phi$  due à la faible épaisseur de la couche. Ainsi,

(4) 
$$\varphi = \varphi_{\infty} + K \frac{d \ln l}{d \ln E} \left( \mathbf{1} - \frac{\alpha}{\alpha_{\infty}} \right) = \varphi_{\infty} + \Delta \Phi.$$
Si  $x \gg \mathbf{1}$ ,
$$\mathbf{1} - \frac{\alpha}{\alpha_{\infty}} = \frac{3}{8x} \quad \text{avec} \quad x = \frac{\mathbf{1}}{l_0}.$$

Dans ce cas l'équation (4) peut s'écrire

(5) 
$$-\varphi D = -\varphi_{\infty} D = \frac{3}{8} K l_0 \left(\frac{d \ln l}{d \ln E}\right)_{E=\zeta}.$$

La courbe —  $\varphi D = f(D)$  est donc une droite dont la pente représente,

au signe près, le pouvoir thermoélectrique différentiel  $\varphi_z$  du métal massif par rapport au métal de référence, et dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer

$$\left(\frac{d \ln l}{d \ln E}\right)_{E=\zeta} = n.$$

J'ai étudié des lames minces de cobalt, le métal de référence étant l'argent.

La figure 1 représente la droite que j'ai obtenue expérimentalement à la température 150°C pour des lames d'épaisseurs supérieures à 150 Å. Sa pente donne  $\varphi_{\infty} = -30.5 \pm 0.5 \ \mu\text{V/°C}$ ; l'ordonnée à l'origine est  $(-12 \pm 2).10^{-12}$ .

En admettant pour le cobalt une valence de 1,6 et  $m^*/m = 14$  (3), on obtient pour l'énergie de Fermi  $\zeta = 0,70$  eV, et pour K la valeur 14.10<sup>-6</sup>. V à  $T = 423^{\circ}$  K.

En prenant pour  $l_0$  la valeur déjà obtenue (2) de 100 Å on en déduit pour  $(d \ln l/d \ln E)$  la valeur 2,3 avec une erreur de 0,5 environ.

On peut représenter les résultats d'une autre façon. De l'équation (4) on déduit

(5) 
$$\Delta \Phi = \Delta \varphi = \varphi - \psi_{\alpha} = K n \left( 1 - \frac{\alpha}{\alpha_{\infty}} \right).$$

La figure 2 représente  $\Delta \varphi$  en fonction de  $D/l_0$ .

On y trouve les courbes théoriques  $\Delta \varphi$  calculées pour n=1, 2 et 4 avec  $K=14.10^{-6}$  V, les valeurs de  $\alpha/\alpha_{\infty}$  étant extraites du tableau I de ma publication précédente; la figure montre aussi, représentées par des croix, les valeurs expérimentales de  $\Delta \varphi$ , déterminées en prenant pour  $\varphi_{\infty}$  la pente donnée par la figure 1 (soit — 30,5  $\mu$  V/°C) et pour  $l_0$  la valeur 100 Å.

On a pu porter sur la figure 2 les résultats expérimentaux concernant des lames d'épaisseur inférieure à 150 Å (x < 1.5), qui, à cause de cette faible valeur, ne pouvaient pas être représentés sur la figure 1.

On voit que pour toutes les lames étudiées les points expérimentaux se placent entre les valeurs 1 et 4 de n.

Pour ces lames (d'épaisseur comprise entre 30 et 660 Å) l'expérience est donc en accord convenable avec la théorie de Justi, Kohler et Lautz.

- (\*) Séance du 25 mai 1959.
- (1) Justi, Kohler et Lautz, Z. Nat. Forsch., A, 6, 1951, p. 456 et 544.
- (2) F. SAVORNIN, Comptes rendus, 248, 1959, p. 2458.
- (3) CH. KITTEL, Introduction à la Physique de l'état solide, Dunod, Paris, 1958.

SEMI-CONDUCTEURS. — Étude des conditions superficielles au cours d'une diffusion d'impureté dans le silicium. Note (\*) de M. Georges Feuillade, présentée par M. Gaston Dupouy.

Après la définition des variables physiques et de la « condition aux limites » qui régissent la diffusion, l'étude montre que les impuretés diffusantes se répartissent en trois groupes suivant la nature des réactions physicochimiques qu'elles provoquent à la surface du silicium.

La connaissance complète du problème de diffusion (¹) suppose la définition préalable des variables physiques et la recherche de la « condition aux limites » à partir des données empiriques.

- 1. Définition et contrôle des variables physiques. L'état thermodynamique du système diffusant est défini essentiellement par la température  $T_{s_1}$  du silicium et la tension de vapeur de l'impureté à son point d'émission,  $p_e$ . Dans tout système qui ne reproduit pas cette condition, l'état stationnaire d'écoulement compatible avec la fixation des paramètres non thermodynamiques et de  $T_{s_1}$  imposerait une valeur  $p_{s_1} \neq p_e$ , non contrôlable extérieurement (3).
- 1º Détermination de la tension de vapeur psi. Les conditions d'existence sont :
- la stabilité de l'impureté, sous forme condensée, de la température ordinaire à la température de vaporisation;
- la stabilité de sa vapeur, en présence du gaz porteur, dans toute la région comprise entre le point d'émission et le silicium. Cela implique, en particulier, l'absence de points froids relativement à la source d'évaporation. Cette condition est d'autant plus nécessaire que la tension de vapeur  $p_e$  est plus élevée et susceptible de créer des sursaturations  $p_e/p_{\rm Si,\,saturante}$  plus fortes (théorie de Volmer).  $p_{\rm Si}$  peut être calculé connaissant la perte de poids de l'impureté et le débit du gaz porteur, mais on peut admettre, a priori, pour les débits ordinaires (1 l/mn) :  $p_{\rm Si} \# p_{e,\,{\rm saturante}}$ ; pour les courants très rapides, la loi de Hertz-Knüdsen fournirait une approximation.

Pratiquement, la liste des substances utilisables se réduit aux espèces chimiques stables à la température  $T_{s_1}$  maximale (1300° C). Ce sont, en fait, les corps purs (Ga, Al) et les oxydes (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en atmosphère neutre (argon) (4).

Par contre, les acides ou sels (PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) et les sous-oxydes volatils obtenus en atmosphère réductrice (Ga<sub>2</sub>O) (<sup>5</sup>) ne donnent aucun résultat reproductible.

 $2^{0}$  Définition d'un programme thermique. — Les procédés actuels de diffusion (2) comportent, en général, une phase de prédiffusion suivie d'un recuit oxydant. Nous admettrons que la diffusion se déroule à  $C_{\rm s}$  constant.

Dans le cas d'un programme comportant deux périodes de durée  $t_1$  et  $t_2$  à  $T_4$  et  $T_2$ , la méthode des intégrales de Fourier (6) conduit à la formule

$$C(x, t_1 + t_2) = \frac{1}{2\sqrt{\pi} \frac{D_2 t_2}{D_2 t_2}} \int_{-\infty}^{+\infty} C_8 \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{D_1 t_1}}\right) \exp\left[-\frac{(\alpha - x)^2}{4D_2 t_2}\right] d\alpha$$

qui s'écrit encore

$$\mathrm{C}(x,\,t_1+t_2) = \mathrm{C_S}\,erfc\left(rac{x}{2\,\sqrt{\mathrm{D_1}(t_1+t_2')}}
ight) \qquad ext{avec} \quad t_2' = rac{\mathrm{D_2}}{\mathrm{D_1}}\,t_2.$$

Une telle opération est donc équivalente à une diffusion isotherme à  $T_4$  pendant la durée  $(t_1 + t_2)$  au lieu de  $(t_1 + t_2)$ .

En généralisant au cas d'une fonction  $D \equiv D(t)$ , on obtient

$$C(x, t) = C_S \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0t'}}\right),$$

où

$$D_0 = D(0)$$
 et  $t' = \frac{1}{D_0} \int_0^t D(t) dt$ .

En particulier, pour  $D(t) = D(0) (1 + a \sin \omega t)$ ,  $t' = t + (a/\omega)(\cos \omega t - 1) \rightarrow t'$ , pour t suffisamment grand. Les oscillations thermiques de faible amplitude n'influent donc pas appréciablement sur l'avancement de la diffusion.

2. Étude de la « condition aux limites ». — L'analyse des courbes : profondeur inversée  $\varepsilon$  en fonction de la durée de diffusion t, permet, dans les cas simples, de déterminer cette condition. Soit C(x, t) la concentration au point x, au temps t; nous admettrons que  $C(x, t) = C_h$  arbitraire, pour tout point (x, t) tel que X(x, t) = K. C'est le cas d'une diffusion dans un cristal dont la concentration d'origine est  $C_h$  et dont la jonction se déplace suivant la loi  $X(\varepsilon, t) = K(C_h)$ . Utilisons les nouvelles variables X, t au lieu de x, t:  $C(x, t) \equiv \Gamma(X, t)$ , x = u(X, t). A toute valeur K de X correspond une valeur  $C_h$  de  $\Gamma(X, t)$  et réciproquement; il en résulte que  $\Gamma(X, t)$  ne dépend pas explicitement de t, d'où  $\partial \Gamma/\partial t = o$ . L'équation de Fick :

(I) 
$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \mathbf{D} \frac{\partial^2 \mathbf{C}}{\partial x^2},$$

exprimée en X, n'a de sens que pour

$$\frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial u}{\partial X} - D \frac{\partial^2 u}{\partial X^2} \left( \frac{\partial u}{\partial X} \right)^{-1} = F(X),$$

Les réseaux de courbes  $(\varepsilon, t)$  expérimentales obéissent en général à l'équation

$$(III) \qquad \qquad \varepsilon = \mathbf{K}(\mathbf{C}_b) \sqrt{\ell},$$

qui est solution de (II):

On retrouve donc le cas d'une diffusion à  $C_s$  constant. On montrerait d'ailleurs que (III) est la seule solution de la forme  $\varepsilon = K(C_b) f(t)$ , et tout autre résultat expérimental de cette forme ne peut s'interpréter qu'en admettant une équation de diffusion plus complexe :

$$\mathrm{D}\frac{\partial^2 \mathrm{C}}{\partial x^2} = \left[ f(t) \frac{\partial f}{\partial t} \right]^{-1} \frac{\partial \mathrm{C}}{\partial t}.$$

3. Relation entre variables thermodynamiques et « condition aux limites ». Conclusion. — L'invariance de  $C_s$  dans le temps (jusqu'à 64 h), démontre l'existence, à la surface du silicium, d'une source d'impureté quasi infinie formée par réaction chimique ou alliage et dont la composition peut dépendre des conditions de prédiffusion  $(T_p, t_p, p_{s_1})$  et de la température de recuit  $T_r$ .

10 Un premier groupe d'impuretés (bore, phosphore) fournit des Cs qui dépendent simultanément des quatre facteurs.

 $2^{\circ}$  Les prédiffusions de vapeurs métalliques (Ga) ou les prémétallisations (Ga, Al), suivies d'un recuit oxydant, déterminent des  $C_s$  qui dépendent uniquement de  $T_r$ , caractère dû, sans doute, à l'apparition d'un alliage liquide superficiel.

3º Les prédiffusions de P, Ga, Al, suivies d'un recuit neutre n'obéissent à aucune loi simple : évaporation non contrôlable durant le recuit.

L'étude de la « condition aux limites » dans un domaine (T, p) permet donc d'éclaireir certains aspects du mécanisme des réactions superficielles entre Si et les impuretés.

- (\*) Séance du 4 mai 1959.
- (1) SMITS, Proc. Inst. Rad. Engrs, juin 1958, p. 1049.
- (2) Frosh et Derik, J. Electrochem. Soc., 104, septembre 1957, p. 547.
- (3) DE GROOT, Thermodynamics of irreversible Processes, p. 79.
- (4) GMELIN'S Handbuch der anorganischen Chemie (Monographies correspondantes).
- (5) Frosh et Derik, J. Electrochem. Soc., 105, no 12, p. 695.
- (8) Jost, Diffusion in solids, liquids and gases, p. 33.

(Centre National d'Études des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux, Département « Physique, Chimie, Métallurgie ».)

SEMI-CONDUCTEURS. — Sur la mesure de durée de vie des porteurs minoritaires par l'effet photovoltaïque à la surface. Note (\*) de M. Peter Gosar, présentée par M. Gaston Dupouy.

E. O. Johnson (¹) a présenté récemment une méthode de mesure de durée de vie des porteurs minoritaires, fondée sur la diminution en fonction du temps de l'effet photovoltaïque à la surface du semi-conducteur soumis à une illumination par éclairs. Si le taux d'injection est faible, la tension photovoltaïque est proportionnelle à la concentration des porteurs minoritaires injectés près de la surface.

La méthode de Johnson est plus sensible à la longueur d'onde de la lumière appliquée que celle de D. T. Stevenson et R. J. Keyes (²) (déclin de la photoconductivité). Dans cette dernière, la longueur d'onde a une influence sur la vitesse de décroissance du signal, seulement par l'intermédiaire de la recombinaison à la surface et aux contacts. La recombinaison en surface cause une rapide diminution de la concentration des porteurs minoritaires qui sont créés dans une couche mince sous la surface éclairée par la lumière de courte longueur d'onde. Le signal de photoconductivité obtenu avec une lumière non filtrée montre alors, au début, une rapide décroissance, suivi d'une décroissance exponentielle normale (³).

La partie de rapide décroissance du signal est beaucoup plus prononcée dans la méthode de l'effet photovoltaïque à la surface, et l'on montrera dans cette Note qu'elle existe même en l'absence de recombinaison en surface.

Pour rechercher la cause du déclin initial rapide du signal, on calculera théoriquement la concentration des porteurs minoritaires près de la surface. Ce calcul est tout particulièrement intéressant dans le cas d'un semiconducteur semi-infini, dont la surface libre est éclairée. Dans ce cas en effet, on peut mettre le résultat sous une forme analytique concise et éviter la sommation des séries; d'autre part, ce cas est important, parce qu'il est réalisé dans les mesures de durée de vie sur des échantillons ayant de grandes dimensions par rapport à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

Le cas considéré est monodimensionnel. Supposons le semi-conducteur de type n. On obtient la concentration des trous près de la surface en résolvant l'équation de diffusion

(1) 
$$\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial x^2} - y(x,t) = \frac{\partial y(x,t)}{\partial t} - \mathbf{I}_{\varepsilon}(x,t),$$

où x est la distance de la surface du semi-conducteur au point courant, mesurée en unités de longueur de diffusion  $L_{\rho}$ , et t le temps, mesuré en unités de durée de vie  $\tau$ ; y(x, t) est le nombre de trous en excès par unité

de volume  $L_p^z$  et  $I_g(x, t)$  la génération des porteurs minoritaires dans le semi-conducteur éclairé par unité de volume  $L_p^z$  et de temps  $\tau$ .

Pour un éclairage instantané par la lumière monochromatique, on pose  $I_g(x, t) = I_0 k \partial(t) \exp(-kx)$ , où  $I_0$  est le nombre total des paires électron-trou, créées par la lumière par unité de surface  $L_\rho^2$ .  $\partial_i^l(t)$  est la fonction de Dirac et  $k = \alpha L_\rho$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption pour la longueur d'onde  $\lambda$ .

La solution de l'équation (1) doit satisfaire la condition suivante à la limite x = 0:

(2) 
$$\frac{\partial y(\mathbf{0}, t)}{\partial x} = \mathbf{S} y(\mathbf{0}, t),$$

où S est la vitesse de recombinaison en surface, mesurée en unités de vitesse de diffusion  $\rho_d = L_p/\tau$ .

Pour résoudre l'équation (1), en tenant compte de la condition (2), on se sert d'une transformation de Fourier généralisée (4) avec le noyau :

(3) 
$$K(\alpha, \beta) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{S \sin(\alpha\beta) + \alpha \cos(\alpha\beta)}{\sqrt{S^2 + \alpha^2}}.$$

On multiplie (1) par  $K(\alpha,x)$  et l'on intègre par rapport à x entre o et  $\infty$ . En appliquant les procédés usuels dans le calcul symbolique, on déduit une équation différentielle pour la transformation  $Y(\alpha,t)=\int_0^\infty K(\alpha,x)\,y(x,t)\,dx$ . La solution de cette équation est

(4) 
$$Y(\alpha, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} I_0 k(k+S) \frac{\alpha}{(k^2 + \alpha^2) \sqrt{S^2 + \alpha^2}} \exp[-(1 + \alpha^2) t].$$

La concentration des porteurs minoritaires en excès près de la surface est alors donnée par la formule suivante :

(5) 
$$y(0, t) = I_0 k \exp(-t) \frac{1}{S - k} \{ SF(S^2 t) - kF(k^2 t) \},$$

où  $F(x) = \exp(x) \operatorname{ergc}(\sqrt{x})$ .

V. E. Lashkarev, E. I. Rashba, V. A. Romanov et Z. A. Demidenko (5) étudiant l'effet photomagnétoélectrique, ont abouti, par une voie différente, à la même formule (5).

C'est seulement si la recombinaison en surface est nulle, et si, en même temps, la longueur d'onde de la lumière appliquée est assez grande pour que la génération des paires électron-trou dans le semi-conducteur soit uniforme (k=0), que le déclin de la concentration des porteurs minoritaires en excès près de la surface est exponentiel, et donne la durée de vie  $\tau$ .

Pour S et k donnés, le déclin n'est plus exponentiel, mais il est plus rapide. Si l'on ne tient pas compte du facteur de proportionnalité, on constate une symétrie dans la formule (5) entre S et k. La recombinaison en surface a la même influence sur la forme du signal que la constante

d'absorption. T. S. Moss (<sup>6</sup>) a mis en évidence une symétrie analogue pour l'effet photovoltaïque à la surface, quand le semi-conducteur est éclairé par la lumière continue.

La grandeur du signal, pour le même  $I_0$ , est proportionnelle à  $\alpha$ . Si l'on mesure le déclin de la tension photovoltaïque avec la lumière blanche, le début de la courbe est déterminé par la lumière de courte longueur d'onde ( $\alpha$  grand). On observe alors un déclin très rapide dans cette partie de la courbe. Pour t assez grand, le signal est déterminé par la lumière de plus grande longueur d'onde ( $\alpha$  petit), et, la courbe tend vers la forme exponentielle  $\exp(-t)$ . Ces faits sont observés quelle que soit la vitesse de recombinaison en surface.

Pour une absorption très forte de la lumière  $(k = \infty)$  et S = 0 on déduit de  $(5): y(0, t) = \exp(-t)/\sqrt{t}$ .

Nous avons démontré qualitativement, en utilisant des filtres pour obtenir la lumière monochromatique, l'accord entre le calcul précédent et l'expérience.

- (\*) Séance du 25 mai 1959.
- (1) E. O. Johnson, J. Appl. Phys., .28, no 11, 1957, p. 1349.
- (2) D. T. STEVENSON et R. J. KEYES, J. Appl. Phys., 26, no 2, 1955, p. 190.
- (3) R. L. Watters et G. W. Ludwig, J. Appl. Phys., 27, no 5, 1956, p. 489.
- (3) R. V. Churchill, Operational Mathematics, 2° éd., Mc Graw-Hill Book Company, New-York, 1958, p. 228.
- (\*) V. E. Lashkarev, E. I. Rashba, V. A. Romanov et Z. A. Demidenko, *Zh. Tekh. Fiz.*, 28, no 9, 1958, p. 1853.
  - (\*) T. S. Moss, J. Electronics, 1re série, 1, no 2, 1955, p. 196.

(Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Corps solide, Bellevue, Seine-et-Oise.) ELECTROMAGNÉTISME. — Propagation d'une impulsion électromagnétique dans un milieu dont l'angle de pertes diélectriques dépend peu de la fréquence. Note de M. Maurice Cotte, présentée par M. Louis de Broglie.

L'hypothèse de pertes diélectriques associées à une permittivité complexe indépendante de la fréquence

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'',$$

avec ε' et ε" constants présente de sérieuses difficultés lorsqu'on veut étudier la propagation d'une impulsion.

Notons d'abord que, pour qu'à un champ électrique réel corresponde une induction électrique réelle, on doit écrire au lieu de (1)

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \frac{\alpha}{\alpha},$$

 $\omega$  étant la pulsation. Or, il n'y a pas de fonction analytique de la variable  $p = j\omega$  qui soit réelle pour p réel et se réduise sur l'axe imaginaire aux expressions (1) et (2). L'utilisation du calcul symbolique est donc interdite.

La représentation de l'onde provenant d'une impulsion par une intégrale de Fourier reste possible, mais conduit à une absurdité. En effet, une onde plane monochromatique normale à l'axe des x, se propageant dans un milieu dont la permittivité est  $\varepsilon$ , et la perméabilité  $\mu$  est égale à celle du vide, sera représentée par

$$e^{j\omega t - \Gamma_{c}v}$$
, avec  $\Gamma = j\omega \sqrt{\varepsilon \mu}$ .

En supposant petit l'angle de pertes

$$\varphi = \operatorname{Arctg} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'},$$

la vitesse de phase est

$$u \simeq (\varepsilon' \mu)^{-\frac{1}{2}}$$

et il vient

$$\Gamma \simeq \frac{j\omega}{\mu} + a \mid \omega$$

en posant

$$a = \frac{\varphi}{2u}.$$

Dans ces conditions, une onde, qui en x = 0 a la forme d'une impulsion infiniment déliée, représentée par la fonction de Dirac  $\delta(t)$ , sera définie

au point d'abscisse x > 0 au temps t par

$$c(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{-\infty} e^{t^{467} - \Gamma x} ds = g(t - t_1),$$

3500

$$\ell_1 = \frac{x}{u}$$

七首

(6) 
$$g(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax} e^{-j\omega t} d\omega = \frac{ax}{\pi [(ax)^2 + t^2]}.$$

Conne x: nest pas nul pour t < 0. L'onde d'impulsion se manifesterait au : not a sect d'instant de son emission en x = 0, et a fortiori, avant l'instant

$$t = \pi \sqrt{\epsilon \mu}$$
.

en en emiverent el le dielectrique était remplacé par le vide, de permittivité  $\varepsilon_{*} < \varepsilon'$ .

On évite cette absurdité en regardant (2) comme une représentation t = t = t = t. L'approximation est physiquement valable, la fonction exacte c = t = t = t = t, tout en étant nulle pour  $t < t_0$ . Ces conditions sont compatibles si ax est petit devant  $(t_1 - t_0)$ , c'est-à-dire si l'on a

Il peut paraître paradoxal de voir le signal arriver avant l'instant  $t_1$ . Mais les pertes diélectriques ne sont qu'une des manifestations de la polarisation diélectrique, qui fait que la valeur correcte de  $\varepsilon'$  décroît avec la fréquence. Il est ainsi concevable que le signal commence à être reçu des l'instant  $t_0$ . C'est aussi ce que nous avons trouvé (1), en admettant pour  $\varepsilon$  la représentation phénoménologique de Debye :

$$z=\varepsilon_{r}-\frac{\varepsilon_{r}-\varepsilon_{r}}{1-j\omega\tau}.$$

En ce qui concerne l'emploi d'une intégrale de Fourier portant sur une fonction non analytique, notre calcul ressemble à celui de K. Küpfmüller (²) : 11 : 12 : transitoires dans les filtres. Par sa simplicité, qui le rend facilement utilisante, et sa precision médiocre, notre résultat se compare aux siens, dont nous avons discuté la validité sur l'exemple d'un guide d'ondes (³).

R. Cazenave et J. Lorrin (\*) ont représenté  $\varphi(x,t)$  par la fonction  $2g(t-t_1)$ , ... suppriment tout de qui correspond à  $t < t_1$ . Cela paraît illogique, car, 10 moment quion regarde 2 comme une approximation valable, il n'est pas permis d'accepter de gros écarts entre  $\varphi(x,t)$  et  $g(t-t_1)$ .

Les résultats relatifs à une onde plane s'appliquent à la propagation de l'onde principale dans un câble coaxial. Dans un tel câble, l'étalement d'une impulsion est, en première approximation, la somme des étalements produits respectivement par la conductivité finie du métal et par les pertes diélectriques. Pour l'étalement dû aux pertes, nous trouvons dans l'hypothèse (2) une valeur double de celle donnée par J. Lorrin (\*); il croît comme la distance x, alors que, dans l'hypothèse (9), nous avons montré (\*) qu'il croît comme  $\sqrt[4]{x}$ . Comme ni (2), ni (9) ne représentent exactement les faits, mais sont erronés en sens inverse, il se pourrait que l'expérience donnât une loi de croissance intermédiaire.

(1) M. Cotte, Comptes rendus, 247, 1958, p. 1324.

(2) K. KÜPFMÜLLER, Elektr. Nachr. Techn., 1, 1924, p. 141 et 5, 1928, p. 18.

(3) M. Cotte, Annales des Télécommunications, 1, nos 3, 4, mars-avril 1946.

(1) R. Cazenave, Câbles et Transmissions, 5e année, 1951, p. 279-314; J. Lorrin, Bull. Soc. franç. Electr., 7e série, 8, octobre 1958, p. 651-662; M. Cotte, Bull. Soc. franç. Electr., 7e série, 9, avril 1959, p. 229-230.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — Réalisation d'un filtre électrostatique de vitesses. Utilisation en microdiffraction électronique. Note (\*) de M. René Beaufils, présentée par M. Gaston Dupouy.

La nécessité d'obtenir des diagrammes de diffraction électronique d'alliages métalliques exempts du fond de diffusion inélastique nous a conduit à étudier un filtre électrostatique de vitesses. L'appareil que nous avons réalisé permet d'éliminer commodément du faisceau tous les électrons qui ont subi des pertes d'énergie supérieures à 4 eV.

L'interprétation quantitative des diagrammes de diffraction électronique est rendue très difficile par la présence, dans le faisceau diffracté, d'électrons diffusés inélastiquement par l'objet. Le diagramme se trouve ainsi voilé par un « fond de diffusion inélastique » particulièrement intense

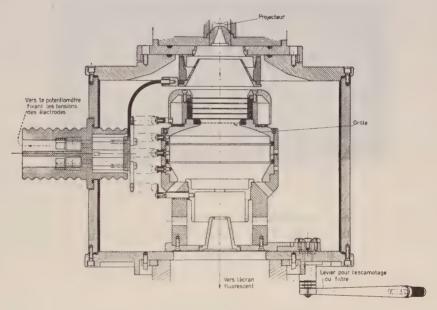


Fig. 1.

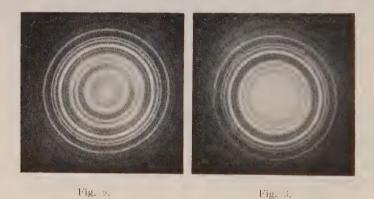
au voisinage du centre, au point de devenir pratiquement inutilisable si son intérêt principal réside dans la présence de spots ou de trainées de faible intensité proches du spot central. C'est le cas notamment de l'étude par microdiffraction électronique de certains alliages métalliques amincis (¹); pour remédier à cet inconvénient, nous avons entrepris l'étude d'un filtre de vitesses électrostatique à grille. Nous décrivons ici l'appareil que nous avons réalisé et présentons les premiers résultats obtenus.

Dans un microscope électronique, pour éliminer du faisceau les électrons qui ont perdu de l'énergie lors de leur interaction avec l'échantillon observé, il suffit en principe de former sur son trajet une barrière de potentiel telle que les électrons diffusés élastiquement soient les seuls

à pouvoir la franchir. Suivant un principe déjà utilisé par Bærsch (2), nous avons réalisé cette barrière au moyen d'une grille métallique portée à un potentiel voisin de celui de la cathode.

En vue de réduire l'importance relative des aberrations propres à la grille, le filtre est intercalé entre le projecteur et la chambre d'observation du microscope électronique (3). Une enceinte de fer doux doublée intérieurement de mu-métal soustrait les électrons très lents dans cette partie du faisceau, à l'influence des champs magnétiques extérieurs. L'ensemble du filtre peut être escamoté sous vide, ce qui permet l'observation de la préparation ou de son diagramme à la manière usuelle.

Il est essentiel, pour que le filtrage ait une efficacité identique en un point quelconque du châmp, que les électrons qui n'ont subi aucune perte d'énergie abordent normalement les surfaces équipotentielles proches



de la grille. Le rôle des électrodes constituant la partie supérieure du filtre (fig. 1) est précisément de réaliser cette condition; les potentiels de ces électrodes et de celles qui constituent la partie inférieure dufiltre sont fixés par un potentiomètre alimenté par le générateur haute tension du microscope électronique.

La partie supérieure du filtre peut être considérée comme une lentille à immersion dont la grille joue le rôle de cathode; les électrons du faisceau, qui proviennent d'un enjambement (cross-over) situé au voisinage immédiat du foyer image du projecteur, « remontent » le champ de cette lentille à immersion; ils atteindront normalement les surfaces équipotentielles immédiatement voisines du plan de la grille si le « cross-over » de cette lentille à immersion coïncide avec celui du projecteur.

Les réglages de l'objectif et de la lentille intermédiaire permettent d'amener l'image ou le diagramme de diffraction à se former sur le plan de la grille. Le système électrostatique de la partie inférieure du filtre constitue une seconde lentille à immersion qui reprend cette image nettoyée de son fond continu, et la projette sur l'écran avec un grandissement égal à 2, à la manière d'un transformateur d'image. La figure 1

représente une coupe de l'ensemble du filtre. La grille que nous utilisons a un pas de  $25 \mu$ , les barreaux ayant une section carrée de  $5 \mu$  de côté.

Un calcul préliminaire, complété par une étude expérimentale systématique nous a permis d'obtenir une bonne reproduction d'une zone de la grille ayant 30 mm de diamètre, sans qu'il soit nécessaire de faire appel à une grille sphérique.

Le calcul montre également que pour une tension accélératrice de 50 kV et dans le cas où la grille est directement reliée à la cathode, le potentiel au centre des trous de la grille est  $\delta \rho + 4$  V si l'on choisit pour origine des potentiels celui de l'espace vide au contact de la cathode;  $\delta \rho$  est la différence de potentiel de contact entre le métal de la grille et le tungstène de la cathode, soit environ + 0,4 V pour une grille en cuivre, - 0,5 V pour une grille en nickel. Le terme  $\delta \rho$  n'intervient évidemment pas dans la précision du filtrage et n'influe que sur le choix du potentiel à appliquer à la grille; la précision du filtrage (4 V actuellement) peut être améliorée par le choix d'une grille à pas plus fin.

Les figures 2 et 3 donnent un exemple de l'efficacité du filtre. Elles reproduisent respectivement le diagramme de diffraction, avec et sans filtre, d'un film vaporisé d'une épaisseur de 140 m $\mu$ .

(\*) Séance du 20 mai 1959.

(1) R. Castaing, Colloque C. N. R. S., Toulouse, 1955, p. 117; Revue Universelle des Mines, 12, no 10, 1956; R. Castaing et G. Lenoir, Comptes rendus, 239, 1954, p. 972.

(2) H. Boersch, Optik, 7, 1949, p. 436.

(3) Nous utilisons pour ce travail un banc d'optique électronique d'un type classique, monté en microscope-diffractographe électronique (CH. FERT, *Proc. Int. Conf. on Electron Microscopy*, London, 1954).

(Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.)

SPECTROSCOPIE. — Spectre de l'exciton dans l'acénaphtène à 20° K.

Note de MM. Henri Poulet et Adnan Zmerli, transmise par
M. Auguste Rousset.

Étude du spectre d'absorption de cristaux d'acénaphtène parallèles au plan de clivage  $\sigma_{ac}$  à 20° K. Les bandes polarisées observées à 30 547 cm $^{-1}$  dans le spectre c, et à 30 508 et 30 680 cm $^{-1}$  dans le spectre a, sont attribuées aux niveaux excitoniques. La première transition S-S de la molécule d'acénaphtène est polarisée suivant l'axe court du noyau naphtalénique.

1. Nous présentons dans cette Note les mesures du spectre d'absorption en lumière polarisée de l'acénaphtène cristallisé à 20° K et leur interprétation à l'aide de la théorie de l'exciton dans les cristaux moléculaires (¹).

Les cristaux sont orthorhombiques. Le groupe infini est  $C_{2\nu}^2$ , il y a quatre molécules dans les mailles groupées en deux familles.

Le dénombrement des niveaux excitoniques de vecteur d'onde égal à zéro et leur classement en type de symétrie dans le groupe des opérations de recouvrement de la maille, s'effectue par les méthodes de la théorie des groupes (²). La molécule libre a la symétrie  $C_{2\nu}$ ; dans le cristal elle ne possède plus que la symétrie  $C_s$ . Les prévisions correspondant aux deux possibilités : état excité moléculaire de symétrie  $A_4$  (correspondant à une transition  $O' \leftarrow O''$  polarisée suivant l'axe court du noyau naphtalénique) et, état excité moléculaire de symétrie  $B_2$  (polarisation suivant l'axe long) sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Molécul	e				
libre		Site		Maille	Moment
$C_{2\nu}$ .		$C_s$ .		$C_{\frac{5}{2}p}^{2}$ .	de transition (*).
			7	$2\mathrm{A}_2$	Interdit
$\mathrm{B}_2$	>	\"	\.		
			A	$2\mathrm{B}_2$	$r_b$
			7	$2\mathrm{A}_1$	$r_c$
$A_1$	$\rightarrow$	A'			
			A	$2\mathrm{B}_1$	$r_a$

- (\*) c, direction de l'axe binaire de la maille;  $r_a$ ,  $r_b$ ,  $r_c$ , composantes de l'opérateur moment de transition sur les axes cristallographiques.
- 2. Résultats expérimentaux. A. L'acénaphtène fondu cristallise entre deux lames de silice suivant un plan parallèle au plan (010):  $\sigma_{ac}$  qui est le plan de clivage parfait. Des lames d'épaisseur e allant de 100 à 2  $\mu$  ont été étudiées.
  - B. Les spectres présentent un aspect assez inhabituel :
- a. l'absorption présente une montée brusque suivie d'une complète opacité;

b. précédant cette région, on observe une zone présentant un fort fond continu sur lequel les bandes peuvent être mesurées avec une précision de  $\pm 5$  cm<sup>-1</sup>.

Seule la région 30 000-31 000 cm<sup>-1</sup> a pu être étudiée du fait de la forte absorption. Les résultats sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Direction de polarisation			
_			
$a_{\cdot}$	c.	Attribution.	Remarques.
m	m	$O' \leftarrow O'' T - S$	Observable avec $e > 50 \mu$
-	m	Exciton Famille I	. » » $e > 50 \mu$
f	-	» » I	Observable seulement avec $e = 56  \mu$
_	f	$30547 + 87 (\nu_{\rm ex})$	<u>.</u>
f?	f		_
F		Exciton Famille II	Bande assez large (Δν <sub>0</sub> == 15 cm <sup>-1</sup> )
	f	$30540 + 200 (\nu_{int})$	$200~\mathrm{cm^{-1}}$ correspondrait à $\mathrm{A_1} = 227~\mathrm{cm^{-1}}$ de l'état fondamental $\mathrm{S_0}$ (3)
?	ttf	Exciton Famille II	$326$ correspondrait à $A_1 = 418$ de $S_0$ (3)
F(a)	$\operatorname{ttf}\left(b\right)$	$ \begin{cases} a. \ 30680 + 200 \ (\nu_{int}) \\ b. \ 30547 + 326 \ (\nu_{int}) \end{cases} $	- 
tf	-	- -	Dans ce domaine, l'absorption est plus prononcée suivant $c$ que suivant $a$
tf	_	-	-
m		$30680 + 326  (v_{int})$	-
f	-		_
m	-	$3o68o + 46o(\nu_{int})$	$460~{\rm cm^{-3}}$ correspondrait à $A_1 = 543~{\rm cm^{-3}}$ de $S_0$ (3)
	de pola  a.,  m  f  f  F  F   r  f  tf  tf  m  f	de polarisation  a., c.  m m  - m  f  - f  f? f  F  - f  ttf  - ttf  F (a) ttf (b)  tf  tf  f  f  f  f  f  f  f  f  f  f  f  f  f  f  f  f  f	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

F, forte; m, moyenne; f, faible.

3. Ces résultats conduisent à la conclusion que le moment de transition est dirigé suivant l'axe court du noyau naphtalénique de la molécule d'acénaphtène, conformément aux prévisions du tableau I.

Pour obtenir une meilleure précision dans l'attribution, le calcul des niveaux d'énergie de l'exciton a été effectué en utilisant la méthode des perturbations au premier ordre, dans l'approximation où le potentiel intermoléculaire est l'interaction dipôle-dipôle (4). La séparation des niveaux dépend de deux paramètres  $D_1$ - $D_{11}$  et M,  $D_1$  et  $D_{11}$  représentent le déplacement cristallin pour chacune des deux familles de la maille (5) et M l'intensité du moment de transition. Ces paramètres ont été ajustés de façon à rendre compte, le mieux possible, du spectre observé; en prenant  $M^2 = 0.05 \, \text{Å}$  et  $D_1$ - $D_{11} = 140 \, \text{cm}^{-4}$ , on obtient les valeurs 30.547 et  $30.840 \, \text{cm}^{-4}$  pour les niveaux de l'exciton donnant lieu à des

transitions polarisées suivant c, et 30 608 et 30 683 cm<sup>-1</sup> pour les niveaux de l'exciton donnant lieu à des transitions polarisées suivant a. Les intensités relatives de ces bandes sont qualitativement en accord avec les prévisions qu'on peut faire d'après l'orientation des molécules dans la maille, s'il n'y a pas de perturbations importantes dues à des niveaux électroniques supérieurs. Le détail des calculs sera publié ultérieurement.

Enfin, la raie fine non polarisée, observée à 29 545 cm<sup>-1</sup>, dans le cas des cristaux épais ( $e < 50 \,\mu$ ), semble bien être homologue aux raies observées dans les mêmes conditions pour le naphtalène ( $^7$ ) (29 945 cm<sup>-1</sup>) et l'octodeutéronaphtalène ( $^8$ ) (30 045 cm<sup>-1</sup>), et attribuées à une transition T—S.

- (1) A. S. DAVYDOV, Zhur. Eksp. Théor. Fiz, 18, 1948, p. 210.
- (2) WINSTON, J. Chem. Phys., 19, 1951, p. 156.
- (3) J. P. Mathieu, M. Ecollan et J. F. Ecollan, J. Chim. Phys., 51, 1954, p. 250.
- (4) D. P. CRAIG et P. C. HOBBINS, J. Chem. Soc., 1953, p. 539, 2302 et 2309.
- (5) A ce sujet, une suggestion récente de Pesteil et Ciais (5), admettant des valeurs distinctes du déplacement cristallin D, pour les molécules homologues dans la maille, ne paraît pas devoir être retenue, car elle conduit à une multiplication des niveaux incompatible avec les prévisions de la théorie des groupes.
  - (6) P. Pesteil et A. Ciais, Comptes rendus, 248, 1959, p. 1795.
  - (7) M. KASHA et R. V. NAUMAN, J. Chem. Phys., 17, 1949, p. 516.
  - (8) A. ZMERLI et H. POULET, J. Chim. Phys., 1958, p. 654.

(Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne et Laboratoire A. Cotton, Bellevue, Seine-et-Oise.)

LUMINESCENCE. — Spectre d'émission d'un sulfure de zinc activé au cuivre, dans la région d'extinction thermique partielle. Note (\*) de MM. Hugues Payen de la Garanderie et Daniel Curie, présentée par M. Francis Perrin.

Attribuer la largeur du spectre émis à l'hypothèse d'une bande de centres conduirait à une déformation du spectre quand la température s'élève, beaucoup plus intense que celle effectivement observée. Par contre, attribuer cette largeur à l'interaction centre-réseau cristallin rend compte des effets observés.

1. a. La largeur de la bande d'émission d'un KCl(Tl), par exemple, est attribuée à l'interaction entre les centres luminogènes  $Tl^+$  et le réseau cristallin en vibration. On obtient pour expression de l'intensité lumineuse émise :

$$I(h\nu) = \frac{64\pi^{\rm s}\nu^{\rm i}}{3c^{\rm s}}G(h\nu),$$

où  $G(h\nu)$  est un facteur sensiblement gaussien à température T élevée. La largeur du spectre L(T) croît avec T :

(2) 
$$L(T) = L(\sigma) \left[ th \frac{\hbar \omega_{e}}{2kT} \right]^{-\frac{1}{2}},$$

 $\hbar\omega_e$  étant le quantum de vibration des ions voisins du centre dans l'état excité.

b. Pour un « phosphore » photoconducteur tel que ZnS (Cu), la même description peut être proposée. Mais on peut expliquer plus simplement la distribution gaussienne de l'intensité dans les spectres d'émission par l'hypothèse d'une bande de centres à densité de niveaux gaussienne g(E) (fig. 1).

Chacun de ces centres E doit se décrire par une courbe de configuration particulière et émettre un spectre  $I_E(h\nu)$  de largeur non nulle, augmentant avec la température; la largeur du spectre observé proviendrait alors de la superposition de ces effets :

(3) 
$$I(h\nu) = \int I_{E}(h\nu) \rho(E) dE.$$

c. L'étude du spectre d'émission dans la région d'extinction thermique partielle doit permettre de distinguer entre ces deux modèles : La figure 1 suggère que la queue dans le bleu de l'émission due aux centres verts doit s'éteindre avec une énergie d'activation W comparable à celle relative à la bande bleue; les expériences décrites ci-dessous montrent qu'au contraire, en accord avec le modèle a, toutes les  $I(h\nu)$  faisant partie de la bande verte s'éteignent sensiblement avec la même énergie d'activation que le maximum de la bande verte.

2. On a étudié un ZnS  $(7.10^{-5}\text{Cu}, 3 \% \text{ClNa})$  calciné à  $1.050^{\circ}$  pendant 30 mn en atmosphère oxydante. La bande bleue est alors peu intense (E. Grillot) dès la température ordinaire (fig. 2) et disparaît totalement aux températures plus élevées ( $T \ge 140^{\circ}\text{C}$ ): elle ne vient donc pas perturber l'étude de la bande verte.

Ce ZnS(Cu) était irradié au Wood; l'émission était étudiée au moyen d'un monochromateur Desvignes (largeur bande passante 1 m µ pour la fente employée, 1/10<sup>e</sup> de millimètre) et d'un photomultiplicateur A. Lallemand branché sur un galvanomètre Zernicke.

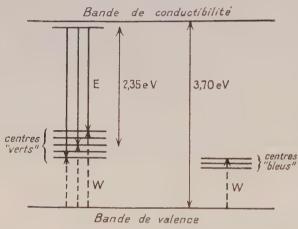


Fig. 1. — Hypothèse d'une distribution statistique  $\rho(E)$  des profondeurs E des centres en dessous de la bande de conductibilité : on s'attend à une distribution des énergies d'activation thermique W pour l'extinction.

Quand la température croît, le spectre s'abaisse dans son ensemble en s'élargissant faiblement (largeur à demi-hauteur 810 Å à température ordinaire, 880 à 140°C, 960 à 260°C). Cependant le maximum d'émission se déplace lentement vers les grandes λ (5 260 Å à 17°C, 5 325 à 260°C); ceci pourrait être dû à une plus faible valeur de W pour les courtes λ. Mais la distribution des valeurs de W, si elle existe, est très étroite. La hauteur du maximum décroît selon

(4) 
$$I(T) = \frac{I(o)}{1 + s e^{-\frac{W}{kT}}} \quad (W = 0.655 \text{ eV}, s = 10^{6.18} \text{ s}^{-1}).$$

Pour  $\lambda = 5$  000 Å on ne peut pas affirmer que W ait exactement la même valeur, mais elle n'en diffère pas de plus de 0,02 eV, tandis que les photons émis diffèrent de 0,13 eV.

3. Largeur du spectre. — La formule (2) rend bien compte de la variation de largeur du spectre avec T, en posant L(o) = 76o Å et  $\hbar\omega_e = 0.07 \text{ eV}$ .

Forme du spectre. — Le spectre en longueurs d'onde,  $E_{\lambda}(\lambda)$ , est non gaussien, et même non symétrique : ainsi à 140°C la demi-hauteur est

atteinte pour  $\lambda = 4900$  et 5780 Å, dont la demi-somme 5340 Å est décalée de 60 Å par rapport à l'abscisse du maximum 5280 Å. Ce décalage se retrouve, à peu près constant, pour toutes les températures étudiées.

Les spectres  $I(\nu)$  et  $G(\nu) = I(\nu)/\nu^*$  [cf. formule (1)] sont tous deux sensiblement gaussiens, et cela même dans la région  $\lambda \sim 4500$  Å pour  $T \geq 140^{\circ}$  C: à  $\lambda$  émise égale, la bande bleue est éteinte à ces températures, la queue bleue des « centres verts » se confirme n'être pas plus éteinte que le maximum vert de l'émission des mêmes centres.

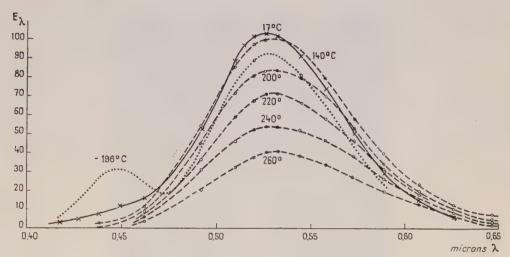


Fig. 2. — Spectre d'émission du ZnS (Cu) étudié :

Courbe en trait plein : à la température ordinaire;

Courbes en tirets : dans la région d'extinction thermique; Courbe en pointillé : à l'air liquide (montrant la bande bleue).

Du côté des grandes  $\lambda(\lambda > 0.6 \,\mu)$ , il semble y avoir une déviation systématique à la distribution de Gauss. L'effet est à la limite des erreurs d'expérience, mais en accord avec des indications antérieures de Vlam et d'Henderson (¹). Il semble donc réel; le sens de la déviation  $[I(\nu)]$  trop intense suggère un effet d'anharmonicité des vibrations thermiques.

<sup>(\*)</sup> Séance du 20 mai 1959.

<sup>(1)</sup> C. C. Vlam, Thèse, Groningue, 1953, p. 38; Physica, 15, 1949, p. 609. S. T. Henderson, Proc. Roy. Soc., 173, 1939, p. 323.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — Accélération stochastique dans un cyclotron de 5 MeV. Note de MM. Robert Keller, Louis Dick et Mme Maria Fidecaro (1), transmise par M. Francis Perrin.

Principe de l'accélération stochastique; son analogie, dans le diagramme de phase, avec une diffusion. L'intensité est proportionnelle au carré de la tension sur le D. Un cyclotron pour des protons de 5 MeV a été réalisé où l'on a pu comparer les résultats obtenus avec des accélérations stochastique ou synchrone. Ce nouveau type d'accélération doit permettre de multiplier par 10 l'intensité d'un synchrocyclotron.

Nous avons réalisé un accélérateur cyclique du type cyclotron produisant un faisceau de protons extraits de 5 MeV et avec un faisceau interne de l'ordre du microampère. L'accélérateur ressemble à un synchrocyclotron. Le champ magnétique décroît de 8 % depuis le centre jusqu'au rayon d'extraction. L'électrode unique, en forme de D, est alimentée par un générateur de haute fréquence qui, contrairement au cas du synchrocyclotron, ne suit pas un programme de fréquence, mais produit une tension variant au hasard. Son analyse de Fourier révèle un spectre continu dans une bande de 21 à 23 MHz, et dont les composantes de Fourier n'ont pas de relation de phases entre elles.

1. Principe de l'accélération stochastique. — On appelle « mouvement stochastique » un déplacement qui s'effectue d'une façon aléatoire, tel le mouvement brownien (²), (³).

Lors de l'accélération stochastique les protons, après avoir subi maintes variations de coordonnée, finissent par atteindre l'orbite extrême et sortent du cyclotron avec une énergie correspondant au rayon d'extraction.

Pour décrire le mouvement du proton on se sert du diagramme de phase, le couple de coordonnées considéré est le rayon r de l'orbite et la phase  $\varphi$  du proton sur son orbite  $(^2)$ ,  $(^4)$ . Le mouvement se traduit dans ce diagramme par une diffusion qui peut être visualisé ainsi : On imagine prendre une image stroboscopique constituée d'une succession de photos synchronisées avec la fréquence de rotation qu'auraient les protons en l'absence de champ électrique, c'est-à-dire sans perturbation.

Sans champ électrique, l'image du proton est fixe. Lorsqu'on applique le champ électrique, le point se déplace avec une vitesse w = E/2 B, où E est la valeur de crête du champ électrique et B l'induction magnétique.

Le déplacement est rectiligne si la fréquence angulaire instantanée  $\omega(t)$  du champ est égale à la fréquence synchrone  $\omega_0$ . Si le proton voit une fréquence différente de  $\omega$  la direction du vecteur w change avec une vitesse angulaire  $\omega_0 - \omega(t)$ . Si l'on admet que  $\omega_0$  se trouve au milieu de la bande de fréquence  $\Delta \omega$  du générateur, le vecteur w peut tourner avec une vitesse angulaire comprise, avec une probabilité égale, entre  $-(\Delta \omega/2)$  et  $+(\Delta \omega/2)$ .

L'analogie avec le mouvement brownien est immédiate dans le diagramme de phase : A chaque choc la molécule de gaz subit un changement de

direction situé avec une probabilité égale entre —  $\pi$  et  $+\pi$ . Ce changement de direction a lieu en un temps  $\lambda/w$  où  $\lambda$  est le libre parcours moyen. La vitesse de rotation angulaire est donc comprise entre —  $(\pi w/\lambda)$  et  $+(\pi w/\lambda)$ .

Il suffit d'identifier cette relation avec  $\pm \Delta\omega/2$  pour obtenir le libre parcours moyen dans le diagramme de phase :  $\lambda = 2(\pi\omega/\Delta\omega)$ .

La constante de diffusion pour un mouvement à deux dimensions est  $D = \lambda \omega/2$ .

On obtient finalement l'équation de diffusion pour les protons dans un cyclotron : D  $\Delta q = \delta q/\delta t$ , où q est la charge d'espace. Il faut mentionner

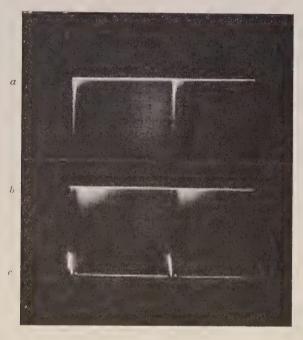


Fig. 1.

- a. Régime synchrone;
- b. Régime stochastique:
- c. Pulsation de la source d'ions, 100 impulsions.

que la vie moyenne d'un proton est limitée par la diffusion multiple dans le gaz résiduel. D'après l'expérience la vie moyenne est environ égale à  $T(\sec) = r^2$  (m) pour une pression de 10<sup>-5</sup> mm Hg.

D'autre part, la vitesse  $\omega$  dépend de r pour des orbites supérieures à l'espace interélectrode. Il faut alors remplacer E par  $2V/\pi r$  où V est la tension de crête appliquée à l'électrode. L'équation de diffusion s'écrit alors (2): div  $[\lambda/2 \text{ grad } (\omega q)] - q/t = \delta q/\delta t$ .

Cette équation permet de calculer l'intensité du faisceau et montre qu'elle doit être proportionnelle au carré de la tension sur le D.

D'autre part. le temps moyen d'accélération doit être inférieur à la vie moyenne des protons, ce qui implique la condition  $V(\text{volts}) \geq 10^4 r(\text{m})$ .

Pour vérifier le temps d'accélération, la mesure suivante a été faite :

La source d'ions est pulsée pendant un temps très court. Le faisceau extrait arrive sur un scintillateur joint à un photomultiplicateur. Les impulsions de courant produites par le faisceau sont reçues par un oscilloscope.

Les photos ci-dessus montrent bien les différences de déclin du faisceau dans le cas d'une accélération synchrone du type synchrocyclotron et

d'une accélération stochastique.

2. Applications de l'accélération stochastique. — Du point de vue intensité, le cyclotron stochastique est l'intermédiaire entre le cyclotron à fréquence fixe et le synchrocyclotron. Il est plus facile à construire que le premier et possède l'avantage sur le second de produire un faisceau continu.

Toutefois, au-dessus de 50 MeV la haute fréquence présente des difficultés techniques très importantes. Cependant il existe d'autres moyens

pour améliorer les performances d'un grand accélérateur (2) :

- a. Augmentation de l'intensité. Dans un grand synchrocyclotron le temps d'injection des ions est très court par rapport au cycle d'accélération, ce qui a comme conséquence de limiter fortement l'intensité. Avec une accélération stochastique jusqu'à 20 MeV les ions sont accumulés d'une façon continue sur des orbites intermédiaires. A chaque cycle d'accélération, une partie importante de ces ions accumulés est récupérable, ce qui permet d'augmenter l'intensité totale par environ un facteur 10.
- b. Accumulation de protons polarisés. Vu l'intensité très faible d'une source de protons polarisés, une accumulation stochastique serait adéquate pour augmenter le temps d'injection et ainsi éviter de perdre des atomes dans un temps mort.
- c. Étalement des impulsions d'un faisceau extrait. Un faisceau pulsé est souvent incommode et mal utilisé par les circuits électroniques de détection utilisés dans les expériences. Une extraction stochastique élargirait considérablement les impulsions. Il suffirait de placer un système d'électrodes au voisinage de l'orbite extrême et de l'alimenter par un générateur de bruit. Les ions sortiraient d'une façon presque continue, si l'on arrête les cycles d'accélération conventionnels avant que l'extraction normale soit amorcée.

(1) Division du synchrocyclotron, C. E. R. N., Genève.

<sup>(2)</sup> R. Keller et K. H. Schmitter, Beam storage with stochastic acceleration and improvement of a synchro-cyclotron beam, C. E. R. N., 58-13.

<sup>(3)</sup> E. L. Burshtein, V. I. Veksler et A. A. Kolomenskii, A stochastic method of accelerating particles, A. E. R. E. Lib., Trans., 623, Harwell, 1955.

<sup>(\*)</sup> R. Keller, M. Fidecaro et M. Barbier, Calcul d'orbites dans un synchrocyclotron, C. E. R. N., 57-45.

CHIMIE PHYSIQUE. — Vitesse de transformation  $\alpha \leftrightarrow \beta$  du paradichlorobenzène. Note (\*) de MM. Bernard Lemanceau et Claude Clément, présentée par M. Paul Pascal.

On connaît actuellement trois variétés allotropiques du paradichlorobenzène : la variété triclinique (¹) ( $\beta$ ), stable entre 30°,8 et la température de fusion 53°, la variété monoclinique (²) ( $\alpha$ ) stable au-dessous de 30°,8, et la variété  $\gamma$  stable entre — 10 et — 80° environ. Cette dernière a été décelée par l'étude de la résonance quadrupolaire (³), mais la structure n'est pas connue. Le point de transition  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  a longtemps fait l'objet de controverses : le tableau I résume les différentes valeurs proposées depuis 1906.

_	_					-
П	11.	TAT	373	4.1	TT.	Τ.
-	l A	KI	185	A		

Température		
de transition		
(°C).	Auteurs.	· Date.
25 et 29		1914
20.0	(Danilov et Ovsienka (5)	1950
30,8	( Jeffrey et Mac Veagh ( 6 )	1955
	/ C 1 /7)	1950
32	( Vuks (8)	1937
35,4	L. Deffet (9)	1940
39,5	Beck et Ettinghaus (10)	1906
36,6	Campbell et Prodan (11)	1918
Pas de transition	Sirkar et Gupta (12)	1937

Danilov et Ovsienka ont, en outre, mesuré la vitesse de transformation au voisinage du point de transition. La mesure a été faite sur un monocristal contenu dans un tube capillaire dont l'extrémité est portée à une température provoquant l'amorce de la transformation. Le capillaire est immédiatement porté à la température d'étude.

Les vitesses de progression de l'interface sont notées dans le tableau II. En vue de l'étude magnétique des deux formes monoclinique et triclinique du paradichlorobenzène, nous avons cherché à vérifier la valeur de la température de transition et à déterminer les domaines de métastabilité de chacune des variétés.

Les expériences ont été effectuées sur un monocristal d'environ 1 cm³. Le monocristal est obtenu par une technique analogue à celle que nous avons mise au point pour l'obtention de monocristaux de benzène (¹³). Une cellule de cristallisation à face inférieure plane, remplie de paradichlorobenzène liquide est portée dans une étuve à une température légèrement supérieure à la température de fusion. La paroi inférieure de l'étuve n'est pas calorifugée et sa température est légèrement inférieure à la température de fusion. La cristallisation, ayant été amorcée en un

point, se poursuit en donnant généralement un large domaine monocristallin dans lequel on découpe à l'emporte-pièce chaud une pastille de 2 cm de diamètre. Cette pastille est portée dans une cellule plongée dans un thermostat. La température est notée à l'aide d'un thermomètre étalonné à colonne complètement immergée. La transformation est suivie entre polaroïdes croisés.

Domaines de métastabilité. — Alors qu'un cristal triclinique en tube capillaire ne peut être porté sans transformation à une température inférieure à 25° (Danilov et Ovsienka), nous avons constaté que pour un monocristal de bonne qualité, la forme triclinique peut être maintenue à 0° C sans amorce de transformation. Mais, en accord avec ces auteurs, une pastille monoclinique portée à 35° se transforme rapidement en une masse polycristalline triclinique, les germes de transformation apparaissant nombreux.

Vitesse de transformation. — En outre, la vitesse de transformation n'est pas la même dans toutes les directions. Si, partant d'un monocristal triclinique porté à 20° on amorce la transformation en un point à l'aide d'un germe monoclinique, on observe les figures suivantes :



Lorsque la limite de séparation rectiligne est formée, on suit son déplacement au micromètre.

Les résultats sont reproduits dans le tableau II.

	J ABLEA	0 11.			
La	rge cristal.	Cristal en tube capillaire (Danilov et Ovsienka).			
/°.	¢ (mm⋅mn <sup>-1</sup> ).	/°.	ν (mm.mn <sup>-1</sup> ).		
32	0,4	33	0,55		
31,5	0,33	31,9	0,012		
31	0,05	$3_{1},_{7}$	0,006		
30	0,005	31,3	0,002		
29	0,01	30,55	0,004		
28	0,015	30,4	0,008		
27	0,02	29	0,18		
26	0,025	27	0,50		
25	0,035	,	0,00		
23	0,07				

On vérifie que la température de transition est bien 30°,8. Mais, étant donné la lenteur de la transformation au voisinage du point de transition, la précision est de 0,1° C.

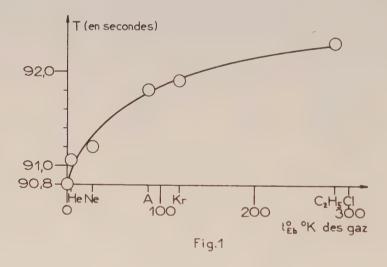
Les différences de vitesse mesurées par Danilov et Ovsienka et nousmêmes peuvent s'expliquer par le fait que les directions de progression de l'interface par rapport aux axes cristallographiques sont différentes et le désaccord sur le domaine de métastabilité de la forme triclinique par la différence des conditions de l'expérience : tube capillaire ou large cristal.

- (\*) Séance du 20 mai 1959.
- (1) J. HOUSTY et J. CLASTRE, Acta Cryst., 10, 1957, p. 695.
- (2) U. CROATTO, S. BEZZI et E. BUA, Acta Cryst., 5, 1952, p. 825.
- (4) DAUTREPPE, Thèse, Grenoble, 1956.
- (1) F. Wallerant, Comptes rendus, 158, 1914, p. 385.
- (\*) V. I. DANILOV et D. E. OVSIENKA, Dauk. Akad. Nauk. U. R. S. S., 73, 1950, p. 1169.
- (6) J. A. JEFFREY et W. I. Mc VEAGH, J. Chem. Phys., 23, 1955, p. 1165.
- (7) B. D. SAKSENA, J. Chem. Phys., 18, 1950, p. 1653.
- (8) VUKS, J. Exptl. Theoret. Phys. U. R. S. S., 7, 1937, p. 270.
- (9) L. Deffet, Bull. Soc. Chim. Belg., 49, 1940, p. 223.
- (10) K. Beck et K. Ettinghaus, Ber. Deut. Chem. Ges., 39, 1906, p. 3870.
- (11) A. N. CAMPBELL et C. A. PRODAN, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1918, p. 553.
- (12) SIRKAR et GUPTA, Ind. J. Phys., 11, 1937, p. 283.
- (13) B. LEMANCEAU, Thèse, Bordeaux, 1958.

CHIMIE PHYSIQUE. — Influence de l'adsorption des gaz sur l'élasticité de torsion de fibres de verre. Note (\*) de M. Gilbert Eischen, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que la constante de torsion d'une fibre de verre varie suivant l'atmosphère dans laquelle on effectue les mesures. Comme pour les métaux, cet effet est lié à l'influence de l'adsorption des gaz sur la stabilité du réseau superficiel du solide.

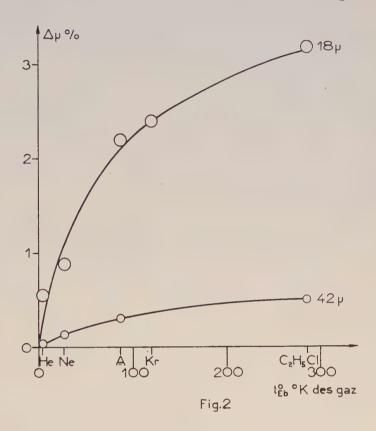
Des travaux antérieurs effectués dans nos laboratoires ont permis de mettre en évidence une influence des gaz adsorbés sur la température de dévitrification superficielle de certains verres (¹). Afin de vérifier si une telle influence se manifestait uniquement lors d'une transformation physicochimique ou si elle pouvait également apparaître lors d'une déformation élastique, nous avons étudié l'influence de l'adsorption des gaz sur le module de torsion de fibres de verre.



Les mesures ont été faites à température ordinaire à l'aide d'un oscillomètre décrit antérieurement (²). Cet appareil est constitué par un pendule de torsion comprenant un disque, suspendu en son centre au fil de verre étudié. L'ensemble est placé dans une enceinte qui permet de travailler sous vide et sous atmosphère contrôlée.

Nous avons utilisé une méthode dynamique de mesure qui repose sur la détermination de la période d'oscillation du pendule. Le module de torsion  $\mu$  est en effet inversement proportionnel au carré de la période T. Telle qu'elle a été utilisée, la méthode conduit à des déterminations de  $\mu$  en valeur relative. La détermination des décréments logarithmiques nous a permis de vérifier que l'effet du couple de frottement exercé par le gaz sur le disque oscillant est, au plus, du même ordre de grandeur que l'erreur sur T.

Les fibres de verre utilisées ont la composition d'un verre à glace (³). Elles ont 18 et 42 µ de diamètre. La même fibre peut être utilisée pour chaque série d'expériences. Avant d'être introduite dans l'appareil, elle est dégazée pendant 60 h à 200°C, sous un vide de 10<sup>-5</sup> mm Hg. Après chaque série de mesures dans un gaz déterminé, cette fibre est maintenue à la température ordinaire sous un vide de 5.10<sup>-6</sup> mm Hg.



Les mesures sont faites dans le vide et sous atmosphère de He, Ne, A, Kr spectroscopiquement purs et  $C_2H_5Cl$  (pression = 760 mm Hg).

La figure 1 reproduit les périodes d'oscillation du pendule en fonction de la température absolue de liquéfaction des gaz (fil de 18  $\mu$  de diamètre).

Les courbes de la figure 2 traduisent la variation du rapport

$$\Delta \mu = rac{\mu_{
m vide} - \mu_{
m gaz}}{\mu_{
m vide}},$$

exprimé en pour-cent, en fonction de la température absolue de liquéfaction des gaz.

De l'examen de ces courbes, on peut conclure que :

1º A température constante, la période d'oscillation du pendule varie selon la nature du gaz adsorbé.

2º La diminution relative du module de torsion du fil par rapport au module de torsion dans le vide est une fonction croissante régulière de la température absolue de liquéfaction du gaz en présence, donc du pourcentage de gaz adsorbé.

3º Cette diminution est d'autant plus forte que le diamètre de la fibre est plus faible, ce qui semble bien indiquer qu'il s'agit d'un effet de surface.

Ces résultats montrent que l'effet perturbateur des gaz adsorbés, par forces de Van der Waals, sur un solide à liaison non métallique, se manifeste non seulement lors d'une modification de structure, mais encore lors d'une déformation élastique du réseau.

Le phénomène, antérieurement observé sur des solides à liaison métallique est ainsi généralisé, et doit relever du même mécanisme : diminution de l'énergie superficielle du solide.

(\*) Séance du 25 mai 1959.

(1) P. Stahl et H. Forestier, Comptes rendus, 237, 1953, p. 166.

(2) A. Clauss, Comptes rendus, 242, 1956, p. 1578.

(3) Les fibres nous ont été fournies par la Compagnie Saint-Gobain.

(Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.) Laboratoire de Chimie Générale.) CINÉTIQUE CHIMIQUE. — Sur la loi de compensation. Note (\*) de M. Stefax Popovici et M<sup>11e</sup> Mariana Pop, transmise par M. Paul Pascal.

Fairclough et Hinshelwood (¹) ont observé que le logarithme de la constante d'action varie linéairement avec l'énergie d'activation pour la réaction de saponification du benzoate d'éthyle, quand celle-ci a lieu dans certains solvants. Les recherches ultérieures ont prouvé que la relation de Fairclough et Hinshelwood peut être appliquée aussi à la réaction de Menschutkin, quand celle-ci se produit dans de nombreux solvants (²) et même à des réactions dans lesquelles la variation de la structure moléculaire des espèces réagissantes est la conséquence de la modification ou de la substitution de certains groupes fonctionnels (³). Récemment, Rüetschi (³) se basant sur la statistique et la théorie des surfaces d'énergie potentielle, a discuté la relation empirique entre la constante d'action et l'énergie d'activation.

Cette relation qui s'applique dans de nombreux cas a été appelée loi de compensation.

Dans cette Note, nous nous sommes proposés de déduire la relation de Fairclough et Hinshelwood de l'équation d'Arrhenius qui peut être appliquée dans de nombreux cas.

Soit l'équation d'Arrhenius explicitée sous la forme

$$\ln k = \ln \alpha - \frac{A}{RT}$$
 ou  $\ln \alpha = \ln k + \frac{A}{RT}$ .

Comme k = f(T, A), on a pour T = Cte et A = o:

$$\ln k = \ln k_0 = \text{Cte}$$
.

ce qui conduit à  $\ln \alpha = \text{Cte} + (A/RT)$ .

La dérivée seconde par rapport à A est

$$\frac{d^2 \ln z}{dA^2} = 0,$$

d'où, par intégration  $\ln \alpha = \ln B + aA$ .

La constante d'intégration ln B représente le logarithme de la constante d'action limite, pour A=o;  $a=d\ln\alpha/dA$  caractérise la déformabilité des molécules dans les réactions chimiques. Si nous admettons qu'à la périphérie de la molécule peuvent se produire des phénomènes indépendants de sa structure, le terme ln B peut être remplacé par  $\ln B = \ln P + \ln \alpha_0$ , ce qui conduit à

$$\ln \alpha = \ln P + \ln \alpha_0 + aA$$
.

Dans cette relation, P caractérise les phénomènes qui ont lieu dans la zone périphérique des molécules et qui ne dépendent pas de leur déformation

structurale. La grandeur P dépend non seulement de la nature des molécules en réaction, mais surtout de la nature des molécules qui les entourent. Dans les réactions qui ont lieu dans les solutions, P est quelquefois fortement influencé par la nature du solvant. La constante  $\alpha_0$  représente la valeur limite de la constante d'action pour A=0, à condition qu'à la périphérie de la molécule ne se produisent pas des phénomènes indépendants de ses changements de structure. Cette grandeur représente la caractéristique de tout un groupe de modifications qui ont lieu dans la structure des molécules en réaction. Pour une espèce de molécules, la constante  $\alpha_0$  peut avoir plusieurs valeurs selon les conditions de réaction ou selon les changements dus à la modification ou à la substitution de certains groupes fonctionnels.

En ce qui concerne la grandeur a, on peut affirmer la même chose. Pour les réactions dans lesquelles  $\ln P = 0$ , la constante d'action est

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + aA.$$

Ainsi, la relation de Fairclough et Hinshelwood n'est qu'un cas particulier de la relation

$$\ln \alpha = \ln P + \ln \alpha_0 + aA.$$

Si l'on introduit cette dernière expression de la constante d'action dans l'équation d'Arrhenius, on en obtient une forme plus générale :

$$k = P \alpha_0 e^{\left(a - \frac{1}{RT}\right)A}$$

qui est identique à la relation que nous avons établie sur d'autres considérations (5).

- (\*) Séance du 25 mai 1959.
- (1) W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig, 8e série, 2, 1957, p. 602.
  - (2) E. Tommila et P. Kauraren, Ref. J. Chem. S. S. S. R., 25, 1955, p. 61.
- (3) R. DAUDEL et O. CHALVET, J. Chim. Phys., 53, 1956, p. 943; M. GILLOIS et coll., Comptes rendus, 246, 1958, p. 2900.
  - (4) P. RÜETSCHI, Chemical Abstracts, 52, 1958, 8697 h.
  - (5) M. Pop et S. Popovici, Comptes rendus, 242, 1956, p. 2638.

MAGNÉTOCHIMIE. — Appareil électronique de mesure des susceptibilités magnétiques aux basses températures. Note (\*) de M. Jacques Joussot-Dubien, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons déjà décrit un appareil de mesure des susceptibilités magnétiques en haute fréquence (¹). La méthode utilisée est fondée sur la variation du flux magnétique à l'intérieur d'un solénoïde lorsqu'on introduit la substance à étudier. Le solénoïde fait partie d'un circuit oscillant; la mesure de la susceptibilité se ramène alors à la mesure de la variation de fréquence du circuit.

L'appareil initialement conçu pour être utilisé à la température ambiante peut être modifié pour fonctionner aux basses températures. Rappelons, en effet, que pour maintenir le circuit oscillant à l'abri des variations de la température nous l'avons placé dans une enceinte calorifugée, séparée de la partie électronique de l'appareil, et reliée à celle-ci par un câble coaxial. Il suffit donc de remplacer le circuit oscillant et sa boîte par un nouveau montage permettant d'être utilisé aux basses températures, notamment à la température de l'azote liquide.

Les condensateurs au mica du résonateur ne peuvent pas être refroidis en dessous de —  $10^{\circ}$  C. Nous avons donc été amené à ne refroidir que la bobine. Les premiers résultats obtenus dans ces conditions s'étant révélés satisfaisants, nous avons réalisé le montage indiqué sur la figure. La bobine b est constituée par un enroulement en argent déposé sur un mandrin en stéatite. Elle est comprise entre deux écrans métalliques tous deux rainurés longitudinalement et reliés à la masse. Le premier a, à l'intérieur, élimine le champ électrique longitudinal de l'enroulement; le second c, à l'extérieur, isole la bobine des perturbations créées par l'ébullition de l'azote liquide dans le dewar d. Celui-ci peut faire partie d'un cryostat non figuré, qui permet de faire varier la température de façon continue de 78 à  $300^{\circ}$  K.

Pour éviter la formation d'oxygène liquide, la bobine est placée sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène sec à l'intérieur d'une enceinte étanche e. L'introduction dans la bobine de la substance dont on veut connaître la susceptibilité s'effectue à l'aide d'un aimant f, mobile de haut en bas, placé à l'extérieur de l'enceinte étanche. Cet aimant agit sur un petit cylindre de fer g auquel est suspendu l'échantillon k.

La bobine et le dewar sont placés dans un blindage en cuivre h sur lequel sont fixés les condensateurs i convenablement protégés contre les variations accidentelles de la température ambiante. Enfin un câble coaxial j relie le circuit à la partie électronique de l'appareil.

La stabilité de la fréquence du résonateur dépend, outre des conditions séjà signalées dans les Mémoires précédents (1), de la qualité du

dewar. Lorsque celui-ci est convenable, le fonctionnement de l'appareil à la température de l'azote liquide est sensiblement le même que celui à la température ordinaire. La légère dérive de la fréquence, due principalement au refroidissement des condensateurs est peu gênante.

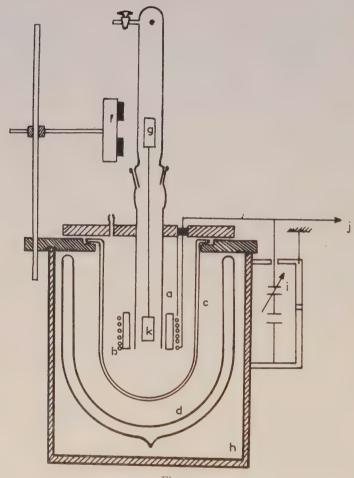


Fig. 1.

Nous avons mesuré la susceptibilité de quelques composés à 198 et 78° K. A la température de l'azote liquide, en particulier, les mesures se font de la même manière qu'à la température ordinaire.

En conclusion, le domaine d'application de l'appareil de mesure de susceptibilités magnétiques que nous avons construit peut être étendu vers les basses températures sans grande modification de sa structure. En outre, la précision des mesures effectuées aux basses températures est la même que celle obtenue à la température ambiante.

<sup>(\*)</sup> Séance du 25 mai 1959.

<sup>(1)</sup> A. Pacault, B. Lemanceau et J. Joussot-Dubien, Comptes rendus, 237, 1953, p. 1156; J. Joussot-Dubien, B. Lemanceau et A. Pacault, J. Chim. Phys., 53, 1956, p. 198.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — Comparaison entre les résultats des essais de résilience et ceux des essais de traction, relatifs au fer vieilli après déformation. Note (\*) de M<sup>me</sup> Régina Pankowski-Fern et M. Georges A. Homès, présentée par M. Georges Chaudron.

Il existe une distinction, introduite par Swinden (¹), (²), (³), entre le phénomène de fragilité après déformation et le durcissement après déformation (« strain-age embrittlement » et « strain-age hardening ») des aciers doux. Osborn (⁴) a tenté de démontrer que ces deux altérations de propriétés correspondent à deux manifestations d'un même processus structural qui est le vieillissement après déformation.

Ses essais conduisent à la conclusion que la chute de résilience, l'augmentation de la dureté, ainsi que l'augmentation de la limite élastique et de la charge de rupture dans l'essai de traction, se font à la même vitesse, et simultanément. Il obtient notamment, pour la chute de la résilience, une valeur de la chaleur d'activation qui est du même ordre de grandeur que celle de la diffusion du carbone et de l'azote dans le fer. Il réfute les arguments de Swinden en constatant que si Swinden a obtenu une augmentation de dureté sans la chute de résilience, c'est parce que ses essais ont été faits à la température ambiante, donc probablement en dehors de la zone des températures de transition.

Une série d'essais, que nous avons effectués sur le fer puddlé (0,05 % C, 0,1 % Mn, 0,007 % N, 0,02 % S et 0,2 % P) nous a conduit, au contraire, à la conclusion que les essais de traction et ceux de résilience mettent en évidence deux phénomènes différents, qui se succèdent dans le temps.

Nous avons effectué une série d'essais de résilience Mesnager à des températures différentes, après compression suivie de divers traitements thermiques (fig. 1). Il résulte de ces essais que la température de transition ne se déplace vers les températures ordinaires d'utilisation (> 0° C) que pour le traitement de 1/2 h à 250°, ce qui correspond à plusieurs mois de séjour à la température ambiante. Les éprouvettes traitées 1 h à 100° présentent pratiquement la même température de transition que les éprouvettes simplement comprimées et non vieillies artificiellement.

Nous avons aussi suivi le phénomène de vieillissement en observant la formation du crochet ou du palier à la limite élastique dans la courbe de traction. La figure 2, qui représente l'évolution de la courbe de traction lors d'un vieillissement naturel, après une déformation préalable par traction, montre qu'après 24 h à la température ambiante, le processus de la réapparition du palier est terminé.

La figure 3 représente les courbes de traction analogues aux précédentes, mais relatives aux éprouvettes vieillies artificiellement 1/2 h à 250°, 24 h à 100° et 1 h à 100°. On remarque que la courbe relative au trai-

tement de 1/2 h à 250° présente le même palier que celle relative au traitement de 1 h à 100°. Si nous voulions prendre comme critère la limite élastique et la charge de rupture la conclusion serait que le métal s'adoucit après le traitement de 1/2 h à 250° par rapport à celui de 1 h à 100°.

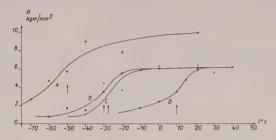


Fig. 1. — Courbes de la résilience R en fonction de la température. Chaque point représente la moyenne de quatre ou cinq essais pour les courbes B et D, la moyenne de trois ou quatre essais pour les courbes A et C.

État A: normalisé. Température de transition: — 50°C (points représentés par des circonférences). État B: normalisé, puis comprimé de 10 %. Température de transition: — 30°C (points représentés par des cercles noirs). État C: normalisé, comprimé de 10 %, puis vieilli 1 h à 100°C. Température de transition: — 27°C (points représentés par des croix). État D: normalisé, comprimé de 10 %, puis vieilli 1/2 h à 250°C. Température de transition + 10°C (points représentés par des X).

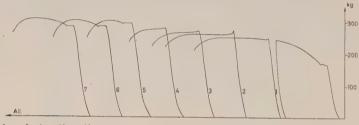


Fig. 2. — Courbes de traction (éprouvettes normalisées) avec une interruption après un allongement de 13 %, telles qu'elles apparaissent sur le dispositif enregistreur de la machine.

1.	Seconde	traction	reprise	immediatement	après	la	déchar
2.	>>	>>	>>	1/2 h	»		»
3.	39	30	>>	i h	»		29
4.	»	» .	>>	4 h 1/2	>>		»
5.	>>	»	»	24 h	33		n
6.	»	30	30	4 jours	30		30
7.	»	20	39	9 jours	30		39

La courbe correspondant à l'allongement initial de 13 % n'est représentée que pour la première éprouvette. Elle est identique pour les autres.

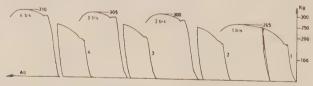


Fig. 3. — Courbes de traction, telles qu'elles apparaissent sur le dispositif enregistreur de la machine.

1. Éprouvette normalisée. Traction interrompue après allongement de 10 % et reprise immédiatement jusqu'à la rupture; 2. Éprouvette identique. Traction interrompue après allongement de 10 % et reprise après un traitement thermique de 1/2 h à 250°C; 3. Idem. mais traitement thermique de 24 h à 100°C; 4. Idem, mais traitement thermique de 1 h à 100°C.

On constate donc que le traitement de 1 h à 100° C, après l'écrouissage préalable, ne modifie pas sensiblement la courbe donnant la résilience en fonction de la température (ni le caractère ductile de la rupture aux températures usuelles), mais fait cependant réapparaître le palier à la limite élastique dans la courbe de traction. Autrement dit, si l'on prend comme critère la température de transition, le métal n'a pas vieilli après le séjour de 1 h à 100° C. Par contre, si l'on prend comme critère la réapparition du palier sur la courbe de traction, le même métal a vieilli.

Il nous semble, en conclusion, qu'il faut dissocier les deux phénomènes de vieillissement, celui observé par l'essai de résilience et celui observé par l'essai de traction.

Ce dernier phénomène, manifesté par la réapparition du palier à la limite élastique, est sans doute dû à l'ancrage des dislocations, mais il ne suffit pas pour provoquer la fragilité au choc. Il est le premier dans le temps.

La chute de résilience est due à un phénomène ultérieur, qui doit être recherché par une autre voie. Il se peut qu'il corresponde à la formation d'un précipité d'une dimension critique. Cette hypothèse n'est pas en contradiction avec le fait que la chaleur d'activation du phénomène serait identique à celle de la diffusion des éléments interstitiels dans le fer. Il se peut que l'existence d'un plus grand pourcentage de manganèse dans le fer que nous avons utilisé par rapport à l'acier utilisé par Osborn, modifie la solubilité de l'azote et retarde les effets dus à ce dernier. L'azote serait alors responsable de la fragilité, tandis que le carbone serait surtout responsable du palier.

- (\*) Séance du 11 mai 1959.
- (1) T. SWINDEN (discussion), J. Iron Steel Inst., no 1, 1939, p. 419-420.
- (2) T. SWINDEN et F. B. CAWLEY, Trans. Inst. Marine Eng., 151, 1939-1940, p. 99-124.
- (3) T. SWINDEN, Metallurgia, 17, 1937-1938, p. 181-185.
- (4) C. J. OSBORN, J. Iron Steel Inst., février 1958, p. 97-101.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur une nouvelle méthode de préparation et sur quelques nouveaux sels basiques de cuivre. Note de M. Jean Gauthier, transmise par M. Paul Pascal.

On prépare des sels basiques minéraux de cuivre en remplaçant par les anions correspondants les anions acétiques d'un acétate basique insoluble.

On a préparé précédemment (¹), (²) un acétate basique de cuivre, insoluble, de formule Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 3Cu(OH)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O [sel (1, 3, 2)] [pour la nomenclature, voir (¹)]. De nombreux sels minéraux sont également du type (1, 3) et l'on pensait pouvoir, à partir de cet acétate, d'une part préparer par une voie nouvelle des sels déjà connus, d'autre part obtenir des sels jusque-là inconnus.

On sait (3) que des solutions de sels cuivriques (sulfate, chlorure, nitrate, etc.), additionnées d'acétate de cuivre ou d'un acétate alcalin, donnent facilement le sel basique minéral (1, 3) correspondant. Cette réaction est due à une hydrolyse importante des sels cuivriques dits « neutres » et à la faiblesse de l'acide acétique libéré, incapable de dissoudre le sel basique minéral qui prend naissance.

Dans les expériences actuelles (voir tableau), on a mis 1/100° de mole d'acétate basique et, le plus souvent, un excès de sel alcalin d'acide minéral (4/100° de mole pour les sels de monoacides; 2/100° pour les sels de diacides), avec 50 g d'eau, à l'étuve à 60° ou à la température ordinaire, avec agitation continue favorisant grandement la réaction. Ici, on n'a pas (du moins au début) de sel de cuivre soluble hydrolysable et la réaction semble procéder d'un remplacement des anions du réseau de l'acétate basique par ceux du sel alcalin en solution, avec un remaniement éventuel : fixation ou départ d'eau.

Les essais préliminaires (colonne A) ont porté sur des réactions faciles à réaliser et sur des corps commodes à préparer par ailleurs. On a dosé le plus souvent possible l'anion et le cation. Les résultats un peu faibles obtenus parfois tiennent à ce que les corps ont été lavés à l'eau et à l'alcool et séchés spontanément à l'air. La teneur en cuivre, le rapport du poids final au poids initial (malgré de légères pertes : matière adhérant au filtre), le rapport (Cu/anion) suffisent pour garantir la nature et la pureté des sels obtenus.

Le formiate de sodium (colonne B) a conduit à des résultats identiques, montrant comme on l'a déjà indiqué (²) une étroite parenté du formiate basique de cuivre avec les sels minéraux.

Le nitrite basique de cuivre, d'obtention délicate par le procédé habituel (4) s'obtient quasi quantitativement par cette technique. Il en est de même pour l'iodure basique, pour lequel un procédé signalé (5) ne donne

qu'un mauvais rendement. On obtient au contraire facilement un nitrite bleu gris pâle et un iodure vert jaune vif (colonne C).

Le sulfate de sodium (colonne E) donne une réaction intéressante. A 60° C, avec agitation intermittente, on obtient le sel (1, 3, 1) habituel vert jaunâtre. A la température ordinaire et avec agitation continue, on a un sel bleu pâle, qui est le sel (1, 3, 2), déjà signalé par d'autres auteurs (6). Le séléniate de sodium donne dans les mêmes conditions, soit le sel (1, 3, 0), soit le sel (1, 3, 2), non encore signalé. Le dithionate de baryum conduit au dithionate basique (1, 3, 0).

	Δ			В	С			D	
Anions	C1 <sup>-</sup>	Br-	NO3	HC02	NO2	ı-	C104	0103	S,03-
Sel init. tr. Sel final calc.	0,83	1,00	0,91	0,86	0,85 0,88		0,93	0,91	0,92 1,30
Cu % tr. Cu % calc.	58,5 59,5	48,7 49,2	52,5 52,9	56 <b>,2</b> 56 <b>,</b> 9		41,1 41,6	48,4	50,2	47,3 48,0
Cu / anion	4,02	4,02				3,96	18,7	4,62	2,48
Formule	130	130	130	130	130	1 30	??	??	141
			E			I	F		
Anions	S04	S04	Se0=	Se0=	3 <sub>2</sub> 0=	F-	SCH-	Bro-	103-
Sel init. tr. Sel final calc.	0,86	0,93 0,95	0,98 0,98	1,00 1,05	0,99	0,77 0,81	0,92	1,25	1,48 1,52
			, .	1,00	0,99 1,01 48,9		0,94 52,2		
Sel final calc. Cu % tr.	0,92 54,2	0,95 52,0	0,98	1,00 1,05 47,7	0,99 1,01 48,9 49,2	0,81 62,0	0,94 52,2	1,30 38,4	1,52 32,7

Cette méthode a également permis de préparer d'autres sels non connus. Les ions F<sup>-</sup> et SCN<sup>-</sup> présentent avec les ions halogènes des ressemblances assez étroites et les sels alcalins correspondant conduisent au fluorure (1, 3, 1) et au thiocyanate (1, 3, 1/2), basiques tous les deux (colonne F). Toutefois, l'emploi d'un gros excès de sel alcalin conduit à une réaction différente, actuellement à l'étude.

Le traité de Gmelin (\*) signale deux bromates : (1, 3, 0) et (1, 5, 5). L'action du bromate de potassium donne à froid un sel bleu pâle (1, 3, 3). Quant à l'iodate de potassium, il donne un sel bleu pâle (1, 3, 4), alors que seul un sel (1, 1, 0) avait été signalé (colonne G).

Mais il existe d'autres sels pour lesquels le rapport (base/sel), égal à 3 pour les corps ci-dessus, est supérieur ou au contraire inférieur à cette valeur. Ainsi, le perchlorate de cuivre (\*) donne un sel (1, 6, 0). Le perchlorate de sodium agit sur l'acétate (1, 3, 2), avec mise en liberté de sel de cuivre soluble, et formation d'un sel qui est sans doute un mélange contenant de l'hydroxyde de cuivre. Le chlorate de cuivre, réagissant ainsi d'une façon toute différente de celle du bromate, donne un sel de cuivre soluble et un sel basique insoluble intermédiaire entre les sels (1, 3) et (1, 4)

(colonne D). Il semble bien qu'un tel sel ait déjà été obtenu par Labanukrom (°), sans qu'on puisse dire, dans l'un et l'autre cas, s'il s'agit d'un mélange [(1, 3) + (1, 4)] ou d'un sel plus compliqué (2, 7). L'étude de ce composé est poursuivie.

Le sulfamate de cuivre donne un *sel soluble* et un sel basique auquel l'analyse conduit à donner la formule (1, 4, 1).

Au contraire, pour les sels pour lesquels le rapport (base/sel) est inférieur à 3, ou pour lesquels on ne connaît pas de sel basique, il semble y avoir une décomposition de l'acétate (1, 3, 2), avec formation d'oxyde CuO. Il en est ainsi avec les sulfite, carbonate, pyrophosphate, ..., alcalins.

Les réactions des sels contenant les ions Cl-, Br-, I-, SO<sub>4</sub>-, NO<sub>5</sub> sont en faveur de l'hypothèse d'un remplacement des ions (CH<sub>3</sub>COO)- directement dans le réseau par les ions minéraux. Les réactions des ions ClO<sub>5</sub>-, ClO<sub>5</sub>-, ClO<sub>5</sub>-, ClO<sub>5</sub>-, ClO<sub>5</sub>-, ClO<sub>5</sub>-, ClO<sub>5</sub>-, ClO<sub>6</sub>-, ClO<sub>7</sub>-, d'autre part. laisseraient entendre au contraire qu'il y a décomposition préalable de l'acétate en sel soluble et hydroxyde, et réaction ultérieure des ions du sel minéral sur l'hydroxyde.

La lenteur des réactions doit permettre une étude cinétique.

Une grande difficulté est l'absence de tout indice de fin de réaction, à cause de l'insolubilité du sel initial et du sel final, et à cause de la nécessité d'employer un excès de sel minéral alcalin.

- (1) Comptes rendus, 242, 1956, p. 644.
- (2) J. GAUTHIER, Thèse, Paris, 1958.
- (3) P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie minérale, Masson et Cie, Paris, 1957, III, p. 256, 308 et 330.
  - (1) VAN DER MEULEN, Ber., 12, 1879, p. 758.
- (3) J. V. Dubsky, E. Tesarik et A. Okac, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie, 2, 1930, p. 266-287.
- (6) GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie, 8e éd., 1958, Cuivre, no 60, Partie B, I, p. 856.
  - (\*) Réf. (\*), p. 388.
  - (8) R. A. Beebe et S. Goldwasser, J. phys. Chem., 39, 1935, p. 1075.
  - (9) LABANUKROM, Kolloidchemische Beihefte, 29, 1929, p. 80.

CHIMIE MINÉRALE. — Action du tétrabromure de carbone sur les oxydes de niobium et de tantale (valence V). Note de M. Marcel Chaigneau, présentée par M. René Fabre.

L'étude de l'action du tétrabromure de carbone sur les pentoxydes de niobium et de tantale a permis de préparer aisément l'oxybromure de niobium et le pentabromure de tantale.

L'action du tétrachlorure de carbone sur les pentoxydes de niobium et de tantale conduit, d'une part à un mélange d'oxychlorure et de pentachlorure de niobium, d'autre part au pentachlorure de tantale. Ces observations ont fait l'objet de plusieurs travaux [(¹) à (⁴)] complétés par ceux de P. Camboulives (⁵).

Par analogie, nous avons étudié l'action du tétrabromure de carbone sur les oxydes. Cependant, la stabilité du tétrachlorure permet d'opérer à des températures voisines de 450°, alors que le tétrabromure ne peut guère être chauffé à plus de 200°, sous vide, sans être décomposé en brome et hydrocarbures bromés divers. Nous n'avons donc pas dépassé 200° sous peine de modifier profondément les conditions expérimentales. Nos essais ont été faits selon le mode opératoire décrit par J. Prigent (°) et modifié en vue d'examiner les gaz dégagés par la réaction.

Le mélange, en quantités connues, d'oxyde et de tétrabromure de carbone pulvérisés, est introduit dans un tube en verre Pyrex à paroi épaisse. Ce tube est ensuite scellé sous vide, puis chauffé dans un four électrique tubulaire maintenu à température constante, pendant une durée déterminée. Après refroidissement, le tube scellé est placé dans un autre tube raccordé à une trompe à mercure, en ayant soin d'engager la pointe effilée dans la voie du premier robinet. La canalisation qui relie ce système à la trompe comporte, en outre, deux chambres d'explosion successives garnies de mercure destiné à capter le brome libéré par la réaction. Après avoir fait un vide de l'ordre de 10<sup>-1</sup> à 10<sup>-2</sup> mm Hg, on brise l'extrémité du tube scellé et les gaz dégagés sont recueillis à la trompe en vue de l'analyse. L'extraction terminée, le tube est à nouveau scellé sous vide et les solides résiduels sont purifiés par sublimation fractionnée.

Niobium. — Les premières expériences ont été faites à 200° pendant 24 h avec des mélanges de compositions suivantes :

(1) 
$$2 \text{Nb}_2 \text{O}_5 + 3 \text{CBr}_4$$
 et (II)  $2 \text{Nb}_2 \text{O}_5 + 5 \text{CBr}_4$ 

On constate un dégagement de brome important, ainsi que la formation d'oxyde de carbone en quantité correspondant sensiblement à celle du tétrabromure de carbone mis en œuvre (exemple : CO trouvé : 222,5 ml pour CO calculé : 224 ml et CO trouvé : 67,5 ml pour CO calculé : 67,2 ml). De plus, le culot, chauffé à 300° sous vide, peut être séparé en deux

composés : d'une part un produit jaune sublimable; d'autre part un résidu de pentoxyde de niobium non attaqué, en proportion plus importante pour la réaction (I) que pour la réaction (II). Dans un essai, on a observé la formation concomitante de très petites quantités de pentabromure de niobium et d'anhydride carbonique.

Ces résultats nous ont conduit à étudier la réaction

(III) 
$$Nb_2O_3 + 3CBr_4 = 2NbOBr_3 + 3CO + 3Br_2$$

Dans ce cas, l'oxyde de carbone formé est en accord avec la formule ci-dessus. Et le sublimat jaune, identique à celui qui est obtenu par les réactions (I) et (II), répond à la formule de l'oxybromure de niobium (NbOBr<sub>3</sub>, calculé %, Nb 26,65; Br 68,76; trouvé %, Nb 26,2; 26,33; 26,1; Br 68,24; 68,54). Il est important de signaler que le rendement en oxybromure est alors voisin de la théorie.

Tantale. — Les premières expériences ont porté sur les mélanges  ${}_{2}\text{Ta}_{2}\text{O}_{5} + 3\,\text{CBr}_{4}$  et  ${}_{3}\text{CBr}_{4}$  en chauffant à 200° pendant 24 h. Dans ce cas, on observe non seulement la formation de brome et d'oxyde de carbone, mais aussi celle d'anhydride carbonique en proportions variables (2 à 15 %) par rapport à l'oxyde de carbone. On sépare ensuite, par sublimation à 300° du pentabromure de tantale. Cependant, le rendement n'est que de 30 % environ, ce qui est confirmé par les pesées du pentoxyde non attaqué et du tétrabromure de carbone en excès.

En opérant dans les proportions suivantes : Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5CBr<sub>4</sub> le rendement peut atteindre 75 à 77 %, à 200° pendant 7 jours. Cette limite n'a pu être dépassée même en prolongeant le chauffage pendant plusieurs semaines; elle est vraisemblablement fonction de l'enrobage de particules de pentoxyde par le pentabromure formé.

La présence de l'anhydride carbonique pourrait être expliquée par une des formules suivantes :

$$2 \operatorname{Ta}_{2} O_{5} + 5 \operatorname{CBr}_{4} = 4 \operatorname{Ta} \operatorname{Br}_{5} + 5 \operatorname{CO}_{2},$$
  
 $2 \operatorname{Ta}_{2} O_{5} + 3 \operatorname{CBr}_{4} = 4 \operatorname{Ta} O \operatorname{Br}_{3} + 3 \operatorname{CO}_{2}.$ 

Cette dernière conduirait à la formation de l'oxybromure de tantale dont l'existence a déjà été signalée par divers auteurs (7). Nous avons donc orienté nos recherches en vue de la préparation de ce composé peu connu. A cet effet, des mélanges d'oxyde de tantale et de tétrabromure de carbone ont été chauffés à 132 ou 200° pendant des durées variables. Dans certains cas, des sublimations répétées ont permis de séparer quelques centigrammes d'une substance de couleur jaune, en microcristaux aciculaires groupés en houppes plus ou moins volumineuses, et répondant effectivement à la formule de l'oxybromure de tantale (TaOBr<sub>3</sub>, calculé %, Ta41,43; Br 54,90; trouvé %, Ta 40,7-41,27; Br 54,8-54,75). Cependant, dans ces conditions, les rendements ne dépassent guère 0,1 % et il n'y a pas de

rapport apparent entre le volume de l'anhydride carbonique dégagé et la quantité d'oxybromure formé. On peut donc admettre que plusieurs réactions interviennent et que la principale d'entre elles serait

$$Ta_2O_5 + 5CBr_4 = 2TaBr_5 + 5CO + 5Br_2$$
.

En conclusion : 1º Le pentabromure de tantale et, particulièrement, l'oxybromure de niobium peuvent être préparés par action du tétrabromure de carbone sur les pentoxydes correspondants.

2º Il a été possible d'isoler un composé microcristallin en petite quantité, néanmoins suffisante pour apporter une preuve nouvelle à l'existence de l'oxybromure de tantale.

- (1) E. Demarçay, Comptes rendus, 104, 1887, p. 111.
- (2) H. QUANTIN, Comptes rendus, 106, 1888, p. 1074.
- (3) M. Delafontaine et C. E. Linebarger, J. Amer. ch. Soc., 18, 1896, p. 532-536.
- (\*) ROY D. HALL et EDGAR F. SMITH, Chemisches Central Blatt, 18, 1905, p. 1161-1162.
- (5) P. CAMBOULIVES, Thèse Doct. Un. (Pharmacie), Paris, 1910.
- (6) J. Prigent, Thèse Doct. Sciences physiques, Rennes, p. 34, 1957.
- (7) P. PASCAL, Traité de Chimie minérale, 2e éd., 12, p. 585.

(Laboratoire des gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE MINERALE — Thermolyse des amidosulfonates de lanthane-cériumnéodyme-samarium. Note (\*) de MM. André Chrétien et Michel Capestan, présentée par M. Louis Hackspill.

La formation de deux sulfates ammoniacaux doubles est mise en évidence : par voie chimique et par spectres de rayons X, au cours de l'évolution polythermique d'un système solide hétérogène : composé 3/1, par union des deux sulfates provenant du dédoublement de l'amidosulfonate monohydraté de La-Ce III-Nd-Sm; composé 1/1 par addition de sulfate de lanthanide au précédent.

1. Nous avons préparé le bihydrate cristallisé de l'amidosulfonate de lanthane-cérium III-samarium-néodyme par dissolution de l'hydroxyde M(OH)<sub>3</sub>, pour La, Sm et Nd dans une solution aqueuse d'acide amidosulfonique, suivie d'évaporation, ou par conversion de l'amidosulfonate de baryum par le sulfate de cérium III.

Chacun de ces amidosulfonates bihydratés laisse un résidu de sulfate par thermolyse, après diverses réactions qui se succèdent et se retrouvent quand on passe de l'un à l'autre.

2. Entre l'amidosulfonate bihydraté et le sulfate anhydre correspondant, quatre composés se succèdent : amidosulfonate monohydraté, amidosulfonate anhydre et sulfate double de lanthanide-ammonium 1/3, sulfate double de lanthanide-ammonium 1/1. La formation de tous ces composés entraîne une perte de poids du produit, sauf le dédoublement de l'amidosulfonate monohydraté en un mélange d'amidosulfonate anhydre et sulfate double de lanthanide-ammonium 1/3. Ce dédoublement utilise l'eau d'hydratation; on a, avec La par exemple :

$$2 \operatorname{La}(NH_2SO_3)_3 + 6H_2O \rightarrow \operatorname{La}_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2SO_4.$$

Les deux sulfates formés s'unissent pour donner le sulfate double 1/3. L'amidosulfonate monohydraté ne possède pas l'eau nécessaire à son dédoublement complet; une partie subsiste anhydre.

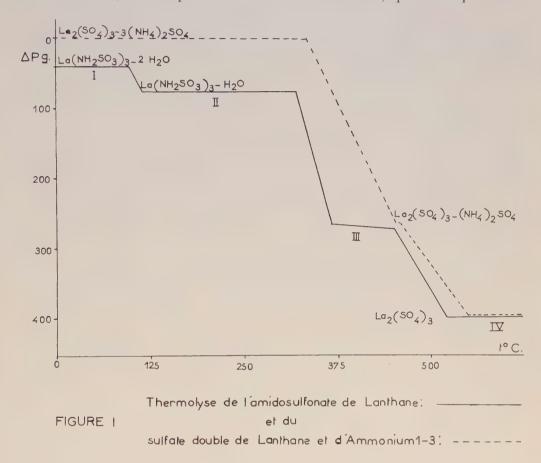
3. La courbe thermogravimétrique (fig.) comporte un long palier (II) s'étendant sur 200° environ, après le palier qui marque la stabilité de l'amidosulfonate bihydraté (I). Ce long palier correspond à deux phénomènes indépendants, mais successifs : fin de la déshydratation partielle de l'amidosulfonate qui passe du bihydrate au monohydrate, dédoublement de ce monohydrate en sulfate de lanthanide et sulfate d'ammonium, formation du sulfate double par union de ces deux sulfates dans le rapport moléculaire 1/3.

Un même palier correspond donc ici à une composition variable de la phase solide : un corps pur au début du palier, puis mélange de quatre solides, et finalement mélange de deux solides.

4. L'amidosulfonate anhydre qui subsiste après le dédoublement de son monohydrate est moins stable thermiquement que le sulfate double lanthanide-ammonium 1/3. Il donne un mélange gazeux ternaire et laisse un résidu de sulfaté:

$$2 \text{La} (NH_2SO_3)_3 \rightarrow \text{La}_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 4NH_3 + N_2,$$

thermolyse rapide qui s'échelonne sur 50° environ. La courbe thermogravimétrique montre un nouveau palier qui correspond à la fin de cette réaction. Mais, alors qu'on s'attendait à observer, pour ce palier un



mélange de sulfate double lanthanide-ammonium 1/3 et de sulfate de lanthanide, on a une phase solide homogène. Il s'agit de sulfate double de lanthanide-ammonium équimoléculaire.

Une réaction entre phases solides est donc intervenue :

$$La_2(SO_4)_3.3(NH_4)_2SO_4 + 2\,La_2(SO_4)_3 \ \, \Rightarrow \ \, 3\,La_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.$$

Elle s'effectue de 320 à 375° environ. Cette réaction, elle aussi, passe inaperçue sur la courbe thermogravimétrique.

Le sulfate double de lanthanide-ammonium 1/1 perd son individualité progressivement à partir d'une température voisine de 450° en laissant un résidu de sulfate de lanthanide (palier IV).

Ces conclusions sont étayées par l'analyse chimique des divers produits formés au cours de la pyrolyse — dosages de l'élément lanthanide, du soufre, et de l'azote amido ou ammoniacal — et par les spectres de rayons X Debye-Scherrer. De plus, les sulfates doubles de lanthanide et ammonium intermédiaires, ainsi détectés, ont été préparés à part et soumis aux mêmes investigations. Le recoupement est parfait (fig.)

Les quatre éléments lanthanides considérés donnent donc le même type de pyrolyse pour leur amidosulfonate. Ce type nous est apparu comme relativement rare. En effet, tous les amidosulfonates que nous avons considérés par ailleurs, se comportent d'une manière toute différente, à l'exception de celui d'uranyle : l'amidosulfonate hydraté donne dans ce cas l'amidosulfonate anhydre, qui se transforme en sulfate du métal correspondant, par l'intermédiaire ou non — suivant la nature de ce métal — de l'imidodisulfonate.

Ce travail nous a donné l'occasion d'attirer l'attention sur la difficulté qui peut se présenter dans l'interprétation des phénomènes correspondants à un palier de poids, dans l'évolution thermique d'un système chimique. C'est évidemment le cas lorsque la pyrolyse comporte des réactions conservant le poids constant. Il importe donc de s'en méfier et de soumettre les produits correspondants à une épreuve convenable pour en déterminer la nature.

Il établit de plus, l'existence de réactions rapides entre sels solides dans un domaine de température peu élevé.

<sup>(\*)</sup> Séance du 11 mai 1959.

CHIMIE ORGANIQUE. — Contribution à l'étude de la cyclisation des acides ò-arylvalériques. Note de MM. Robert Legros et Paul Cagnant, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont utilisé la méthode de cyclisation de Gilmore et Horton et l'ont appliquée comparativement à quelques acides \delta-aryl-valériques substitués en différentes positions par divers radicaux.

L'étude de la cyclisation de l'acide è-phénylvalérique au moven de la réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire sur le chlorure correspondant a fait l'objet de nombreuses recherches. Les rendements sont faibles, quels que soient les solvants et catalyseurs utilisés; seule la méthode des grandes dilutions donne dans ce cas un bon rendement (1). Nous avons pensé que la méthode de Gilmore et Horton (2), qui a permis à ces auteurs de cycliser directement l'acide è-phénylvalérique en benzo-1.2 cyclohepténone-3 (I) avec 80 % de rendement, pourrait convenir aussi à la cyclisation des acides à-aryl-valériques substitués et constituer une technique générale pour l'obtention de cétones cycliques du type benzocyclohepténique. Cette technique simple et rapide consiste à dissoudre l'acide à cycliser dans une solution préparée à l'avance de PoOx en proportions données (2) dans l'acide orthophosphorique, chauffer ensuite 2 h à 950, puis traiter. Dans ces conditions nous avons pu cycliser les acides suivants : δ-(méthyl-4 phényl)-valérique, δ-(terbiobutyl-4 phényl)-valérique, ε-(diméthyl-2.5 phényl)-valérique, ε-(diméthyl-2.4 phényl)-valérique, ĉ-(diméthyl-3.4 phényl)-valérique, δ-(méthyl-3 méthoxy-4 phényl)-valérique, δ-(méthyl-3 méthylmercapto-4 phényl)-valérique, δ-(diméthoxy-3.4 phényl)-valérique et ô-(méthyl-4 naphtyl-1)-valérique. Les cétones cycliques correspondentes (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) et (X) ont été obtenues avec des rendements variant entre 60 et 90 % de la théorie.

Par contre les acides ô-(méthoxy-4 phényl)-valérique et ô-(méthyl mercapto-4 phényl)-valérique n'ont donné dans les mêmes conditions qu'une trace de la cétone cyclique correspondante attendue.

Description des cétones obtenues (3). — (II) Méthyl-4' benzo-1.2 cyclohepténone-3,  $C_{12}H_{14}O$ ,  $\acute{E}_{18}$  164°,  $d_{\ast}^{23}$  1,055,  $n_{\scriptscriptstyle D}^{23,2}$  1,5571, huile incolore. Oxime,  $C_{12}H_{15}ON$ , F 143°, fines aiguilles incolores. Semicarbazone,  $C_{43}H_{47}ON_3$ , cristaux incolores,  $F_{\rm inst}$  204°. Dinitro-2.4 phénylhydrazone,  $C_{18}H_{18}O_4N_4$ , aiguilles rouge orangé,  $F_{\rm inst}$  218°,5.

- (III) Tertiobutyl-4' benzo-1.2 cyclohepténone-3,  $C_{15}H_{20}O$ ,  $\acute{E}_{14.5}$  179,5-180°,  $d_{i}^{23}$  1,024,  $n_{0}^{23.2}$  1,5481, huile incolore. Oxime,  $C_{15}H_{21}ON$ , cristaux incolores, F 171°.
- (IV)  $Dim\acute{e}thyl$ -3'.6' benzo-1.2 cyclohepténone-3,  $C_{13}H_{16}O$ ,  $\acute{E}_{13,6}$  158°,  $d_{_4}^{_{20}}$  1,022,  $n_{_0}^{_{19}}$  1,5512, huile incolore, ne donnant ni oxime, ni semicarbazone par suite d'un empêchement stérique important.
- (V) Diméthyl-4'.6' benzo-1.2 cyclohepténone-3,  $C_{43}H_{46}O$ ,  $\acute{E}_{14,3}$  167°,  $d_{4}^{24}$  1,050,  $n_{0}^{48.9}$  1,5595, huile incolore. Oxime,  $C_{43}H_{47}ON$ , fines aiguilles incolores, F 149°. Semicarbazone  $C_{44}H_{49}ON_{3}$ , cristaux incolores,  $F_{inst}$  236°. Dinitro-2.4 phénylhydrazone,  $C_{49}H_{29}O_{4}N_{4}$ , paillettes orangées,  $F_{inst}$  258°.
- (VI) Diméthyl-4'.5' benzo-1.2 cyclohepténone-3,  $C_{13}H_{16}O$ ,  $\acute{E}'_{16,5}$  175°,  $d_{\ast}^{21}$  1,061,  $n_{0}^{20,2}$  1,5637, huile incolore. Oxime,  $C_{13}H_{17}ON$ , paillettes incolores, F 146°,5. Semicarbazone,  $C_{14}H_{19}ON_{3}$ , paillettes nacrées,  $F_{inst}$  226°. Dinitro-2.4 phénylhydrazone,  $C_{19}H_{20}O_{4}N_{4}$ , aiguilles rouge brique,  $F_{inst}$  229°,5.
- (VII) Méthoxy-4' méthyl-5' benzo-1.2 cyclohepténone-3,  $C_{13}H_{16}O_2$ ,  $\acute{E}_{14}$  177°, paillettes incolores, F 58°, cette cétone se produit de façon univoque. Oxime,  $C_{13}H_{17}O_2N$ , cristaux incolores. F 147°,5. Semicarbazone,  $C_{14}H_{20}O_2N_3$ , petits cristaux incolores,  $F_{inst}$  216°. Dinitro-2.4 phénylhydrazone,  $C_{19}H_{20}O_5N_4$ , aiguilles rouge orangé,  $F_{inst}$  216°.
- (VIII) Méthyl-mercapto-4' méthyl-5' benzo-1.2 cycloheptanone-3,  $C_{13}H_{16}OS$   $\acute{E}_{10,5}$  195°, huile jaune. Oxime,  $C_{13}H_{17}ONS$ , cristaux incolores, F 140°. Semicarbazone  $C_{14}H_{19}ON_3S$ , poudre incolore  $F_{inst}$  212°. Dinitro-2.4 phénylhydrazone  $C_{19}H_{29}O_4N_4S$ , paillettes rouges  $F_{inst}$  213°.
- (IX) Diméthoxy-4'.5' benzo-1.2 cyclohepténone-3,  $C_{13}H_{16}O_3$ ,  $E_{14,8}$  2050, grosses aiguilles incolores, F 63°,5 [déjà décrit à plusieurs reprises dans la bibliographie (4), F 63-64°]. Oxime,  $C_{13}H_{17}O_3N$ , cristaux incolores, F 148°. Semicarbazone  $C_{14}H_{19}O_3N_3$  cristaux incolores  $F_{inst}$  188°. Dinitro-2.4 phénylhydrazone,  $C_{19}H_{20}O_6N_4$  cristaux rouges,  $F_{inst}$  230°.
- (X) Méthyl-4 céto-3' cyclohepténo-1.2 naphtalène, C<sub>46</sub>H<sub>16</sub>O, É<sub>3</sub> 189°, huile très visqueuse cristallisant en aiguilles incolores, F 88°. Oxime,

 $C_{16}H_{17}ON$ , fines aiguilles incolores, F 189°. Semicarbazone,  $C_{47}H_{19}ON_3$ , poudre incolore,  $F_{inst}$  253°. Dinitro-2.4 phénylhydrazone,  $C_{22}H_{20}O_4N_4$ , cristaux orangés,  $F_{inst}$  282°,5.

- (1) P. A. PLATTNER, Helv. Chim. Acta, 27, 1944, p. 804.
- (2) R. C. GILMORE et J. R. et W. J. HORTON, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 1411.
- (3) La nomenclature adoptée est celle préconisée par l'Union Internationale de Chimie (Bull. Soc. Chim., 1958, p. 1234, § A 23.5).
  - (4) J. A. BARLTROP, A. J. JOHNSON et G. D. MEAKINS, J. Chem. Soc., 1951, p. 181.

(Laboratoire des Hydrocarbures, 2, rue Boussingault, Strasbourg.)

MINÉRALOGIE. — Sur la présence de quelques minerais métalliques de nickel dans les serpentines. Note de M. Paul Picot, présentée par M. Paul Fallot.

Identification de minerais rares de nickel, notamment de la heazlwoodite, dans des gisements serpentineux de la Nouvelle-Calédonie, des Philippines et de la Corse.

L'étude a porté sur trois gîtes différents : un gîte néo-calédonien, un gîte philippin et un gîte corse. Elle a permis de mettre en évidence des types de minéralisation assez mal connus et qui n'ont guère été signalés qu'en Tasmanie et dans l'Orégon. Ces minéralisations sont toujours incluses dans une gangue serpentineuse. L'unique but de cette Note est de signaler les diverses espèces rencontrées, sans chercher à tirer de conclusions ni à émettre d'hypothèses concernant la paragenèse ou les relations mutuelles entre les espèces métalliques rencontrées.

Nouvelle-Calédonie. — Les échantillons provenant d'Houaïlou et de Bogota, adressés à l'auteur par M. P. Koch, renfermaient :

- de la heazlwoodite  $(Ni_3S_2)$  reconnaissable à sa teinte jaune crème, à son haut pouvoir réflecteur et à sa faible anisotropie dans des teintes rose mauve à verte. Le diagnostic a été confirmé par un spectre de poudre effectué par M. P. Ramdohr;
  - de la millerite provenant de l'altération de la heazlwoodite;
  - de la zaratite en bordure de la millerite;
- de la bravoïte souvent associée à la millerite, en bordure de plages de pentlandite;
  - de la chromite;
- très rarement, un minerai, très pléochroïque et très biréflectent, dans des teintes rosées, présentant ainsi toutes les apparences de la molybdénite, en dépit du caractère insolite d'une telle association;
- enfin, en inclusion dans la heazlwoodite, un minerai blanc, plus tendre et plus réfléchissant (pouvoir réflecteur oscillant autour de 57), isotrope, qui n'a pu encore être déterminé.

Philippines. — Les échantillons provenant de la mine d'Acoje (récolte de M. P. Koch) renfermaient :

- de la pentlandite, fissurée et pénétrée par des lames de magnétite résultant de l'oxydation de cette pentlandite;
  - de l'heazlwoodite plus rare;
- de la chromite abondante, toujours fissurée et pénétrée par le matériel serpentineux, se présentant parfois en noyaux dans de la magnétite;
  - enfin de la valleriite, identique à celle initialement découverte à

Kaveltorp (Suède) et se distinguant de celle des gîtes cuprifères par la faiblesse de son pouvoir réflecteur. Elle forme presque toujours une couronne autour des plages de pentlandite qu'elle pénètre souvent, et paraît nettement postérieure.

- Corse. Les échantillons provenant d'Olmetta et de Monte Maggiore, ont été confiés à l'auteur par le Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières; il y a été reconnu :
- de la heazlwoodite fréquente (confirmée par un diagramme de poudre effectué par le Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières ;
  - de la pentlandite;
  - de la pyrrhotine plus rare;
- de la magnétite avec ou sans exsolutions de spinelles, pouvant être faiblement martitisée ou plus ou moins transformée en maghemite;
- un ferronickel type awaruite pouvant être blanc ou blanc bleuté (il paraît alors plus récent), reconnaissable à son excellent poli, son fort pouvoir réflecteur et son inaltérabilité;
- de la valleriite en exsolutions dans la pentlandite, très analogue au point de vue optique à la valleriite des gîtes cuprifères;
- dans des fractures, quelques rares indices d'une autre valleriite, type Kaveltorp;
  - du cuivre natif, souvent inclus dans le ferronickel;
  - de la néodigenite assez rare;
  - de la millerite, toujours en bordure de plages de pentlandite;
- enfin un alliage naturel or-argent, rarement rencontré dans des concentrés non magnétiques, riches en heazlwoodite.

Ce gîte apparaît donc très analogue à celui de Josephine County (Oregon) étudié par M. P. Ramdohr (1), et où toutes les espèces précédemment décrites avaient été signalées.

En définitive, l'association de minerais métalliques de nickel dans les péridotites serpentinisées, considérée jusqu'alors comme rare semble assez fréquente. L'heazlwoodite en particulier, qu'on ne connaissait qu'assez peu, et dans un petit nombre de gîtes, semble en fait assez répandue, puisqu'on a eu la chance de la rencontrer en quantité notable dans chacun de ces trois gisements. On ne saurait passer sous silence la présence simultanée de valleriite et de fer nickelé, elle aussi peu courante.

Un autre fait remarquable est la coexistence de ces trois espèces métalliques, constatée pour la première fois en Corse.

(¹) P. Ramdohr, Mineralogical Magazine, 29, nº 211, Editorial Jubilee Number, décembre 1950.

(Centre géologique de la France d'Outre-Mer, Châtenay-Malabry, Seine.)

MINÉRALOGIE. — Reconnaissance de certains minéraux du groupe de la kaolinite par microdiffraction électronique. Note (\*) de M<sup>me</sup> Agnès Oberlin et M. Cyril Tchoubar, transmise par M. Jean Wyart.

L'analyse d'un échantillon à l'aide des rayons X, est un moyen usuel de reconnaissance des argiles. Cependant, cette méthode ne permet de déceler un minéral que lorsque celui-ci existe dans l'échantillon en quantité supérieure à quelques pour-cent. Dans le cas des mélanges d'argiles, une phyllite peut même rester invisible jusqu'à un rapport de 4 à 1 (¹).

Parallèlement aux rayons X, on étudie le faciès des microcristaux à l'aide du microscope électronique. Mais, le faciès n'étant pas caractéristique d'un minéral, il est nécessaire d'employer la microdiffraction. Celle-ci devrait être une méthode de distinction des phyllites entre elles. Cependant, les diagrammes monocristallins des diverses argiles sont très proches les uns des autres et, jusqu'à présent, ils n'ont pas été utilisés comme moyen d'analyse.

De tels diagrammes sont caractérisés par la distribution pseudo-hexagonale des taches, leurs équidistances et leurs intensités. Nous examinerons successivement ces trois critères pour la kaolinite, le fireclay et la métahalloysite.

Considérons un faisceau d'électrons tombant sur un cristal de 20 à 100 Å d'épaisseur parallèlement à l'axe Oz; le diagramme, enregistré sur la plaque photographique, correspond au plan (001) du réseau réciproque.

Détermination des indices des taches. — Connaissant les valeurs des angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et des paramètres a, b, c, nous avons calculé les angles  $[(200), (020)], [(110), (\bar{1}30)]$  et  $[(1\bar{1}0), (130)]$  pour les trois corps étudiés (précision : 30'). Le tableau I montre qu'il est possible de distinguer l'angle [(200), (020)] des deux autres dans le cas de la kaolinite et du fireclay, tandis que les trois angles sont égaux entre eux pour la métahalloysite.

TABLEAU I.

	Kaolinite (²).	Fireclay (3).	Métahalloysite (4).
$[(200), (020)] \dots \dots$	900	9o <sub>0</sub>	)
$[(110), (\tilde{1}30)] \dots \dots$	92006'	2251	900
$[(1\bar{1}0), (130)]$	92004	91°35′	

Ce critère permet donc de placer, sans ambiguïté, les directions (200) et (020) sur les diagrammes de kaolinite et de fireclay et d'indicer les taches. De plus, ce critère permet déjà de distinguer la métahalloysite des deux autres argiles.

Équidistances inter-réticulaires. — Le tableau II montre la comparaison des  $d_{hko}$  calculés par Brindley et coll. (2), (3), (4) pour la kaolinite, le fireclay et la métahalloysite.

L'erreur relative sur la mesure des distances entre les taches est voisine de 1 %. Or, on peut voir dans le tableau II que, pour tous les indices, les  $d_{hko}$  de la kaolinite et du fireclay diffèrent entre eux de moins de 1 %. L'étude des valeurs absolues des  $d_{hko}$  observés ne permet donc pas de distinguer de façon sûre les trois minéraux. Par contre, en classant les valeurs expérimentales des  $d_{hko}$  dans l'ordre du tableau, il est facile de mettre en évidence l'absence ou la présence de séries de valeurs identiques, car il suffit alors de vérifier l'égalité de deux distances sur un même diagramme.

TABLEAU II.

Indices.	$d_{hko}$ calc. kaolinite.	$d_{hko}$ calc. fireclay.	$d_{hk}$ calc. métahalloysite
020	$4,36_0$	$\frac{4,45_7}{4,34_8}$	4,45
130	2,543	$\left.\begin{array}{c} 2,55_{2} \\ 2,491 \end{array}\right.$	2,570
040	2,178	$\left. egin{array}{c} 2,23_2 \ 2,17_4 \end{array} \right.$	2,225
$1\overline{5}0$	1,676	} 1,68,	
$240$ $3\overline{1}0$	1,65 <sub>4</sub> 1,63 <sub>1</sub>	} 1,66 <sub>1</sub>	1,682
310	1,48 <sub>7</sub> 1,45 <sub>2</sub>	1,48 <sub>6</sub>	) } 1,484
330	$1,28_0$ $1,27_1$	} I,277	$\left. ight\} = 1,28_{5}$

Pour la kaolinite, toutes les valeurs sont différentes; dans le fireclay, certaines valeurs s'associent par paires; enfin, dans la métahalloysite, les équidistances sont groupées par séries de trois.

Intensités. — Nous avons calculé (<sup>8</sup>), pour les électrons, les intensités des taches hko dont la comparaison avec les valeurs expérimentales fournit le troisième critère de reconnaissance.

Discussion. — Initialement, nous avons choisi un faisceau d'électrons tombant sur un cristal mince, parallèlement à l'axe Oz. Le calcul du diamètre de la zone hko, pour les différentes épaisseurs, montre qu'elle apparaît seule sur les diagrammes ainsi obtenus et qu'elle comporte une quantité suffisante de taches pour rendre valable l'application des deux premiers critères (jusqu'à l'indice 400, par exemple). Nous allons étudier,

à présent, l'effet de l'inclinaison du faisceau d'électrons par rapport à l'axe Oz (le cas de la métahalloysite ne sera pas envisagé car on est toujours

en présence d'une seule zone hk.).

Nous avons calculé l'allongement maximum des nœuds du réseau réciproque correspondant à un diagramme à trois dimensions. Pour conserver, dans ce cas, la zone hko jusqu'à la tache 400 incluse, l'inclinaison maximum permise du faisceau par rapport à l'axe Oz est très faible (#3º). Elle ne change donc les valeurs des angles et des équidistances entre taches que dans de faibles proportions (1,4 % pour une épaisseur de trois feuillets; inférieure à 1 % pour une épaisseur égale ou supérieure à quatre feuillets). Si l'inclinaison du faisceau devient supérieure à 3°, des nœuds d'indice hkl pourront apparaître sur le diagramme. Leur détermination ne serait possible que si l'on connaissait l'angle exact du faisceau avec le cristal. Le nouveau type de diagramme obtenu pourrait conserver une répartition pseudo-hexagonale des taches, mais ne pourrait pas conserver l'ensemble des trois critères. Or, jusqu'à présent, l'orientation du microcristal dans le microscope électronique est indéterminée et non modifiable. Il faut donc opérer statistiquement et ne conserver que les diagrammes pour lesquels l'ensemble des trois critères est satisfait. Ceci étant admis, la validité du travail ne dépend plus que de la précision des mesures expérimentales. Pour augmenter cette précision, les diagrammes sont fortement agrandis optiquement (grandissement 10). Dans ce cas, il est facile de déceler la présence d'un ou plusieurs angles droits (sans toutefois pouvoir mesurer la valeur des angles différents de 90°). En outre, il est facile de classer les distances entre taches dont on connaît l'indice et de déterminer la présence ou l'absence de séries de valeurs identiques.

Ces deux critères, joints à l'étude des intensités, permettent de déterminer, sans ambiguïté, la présence de kaolinite, de fireclay ou de métahalloysite dans un échantillon.

(\*) Séance du 25 mai 1959.

(2) G. W. Brindley et K. Robinson, Min. Mag., 27, 1946, p. 242-253.

(5) A. OBERLIN, Comptes rendus, 244, 1957, p. 1658.

<sup>(1)</sup> L. Bramao, J. G. Cady, S. B. Hendricks et M. Swerdlow, Soil. Sc. U. S. A., 73, no 4, 1952, p. 273-287.

<sup>(3)</sup> R. H. S. ROBERTSON, G. W. BRINDLEY et R. C. MACKENZIE, Amer. Miner., 39, 1954, p. 118-139.

<sup>(4)</sup> G. W. Brindley et K. Robinson, Min. Mag., 28, 1948, p. 393-428.

SEDIMENTOLOGIE. — Observations nouvelles sur les croissants et sinuosités de plage. Note de M. François Arbey, présentée par M. Pierre Pruvost.

Confirmant les travaux de A. Rivière et S. Vernhet, ces observations précisent que les mécanismes formateurs des croissants et des sinuosités de plage sont totalement différents et montrent l'influence des sinuosités sur la morphologie des fonds sous-marins adjacents.

En trois points de la côte des Maures (fig. 1) il m'a été possible de mettre en évidence des phénomènes qui confirment et complètent les études antérieures de plusieurs auteurs (1).

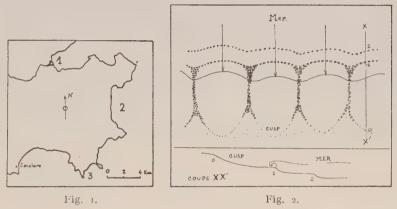


Fig. 1. — 1, Plage de Grimaud; 2, Anse de Pampelonne; 3, Baie de Briande. Fig. 2. — Croissants de plage réguliers.

La granulométrie des croissants de plage (beach-cusps) est très particulière aux pointes et leur longueur d'onde est faible. J'ai pu observer, sur la plage de Grimaud (fig. 1, nº 1), des croissants de petite taille (10 à 150 cm), à la courbure très accentuée. Le cône de déjection (²) y prenait la forme d'une structure plate prolongeant le fond du croissant et se terminant vers le large par un talus en forme de croissant (fig. 2) dont le tracé convexe était plus accusé que celui de la partie haute du croissant. Lors du déferlement (up-swash), les éléments sableux sont entraînés vers l'intérieur du croissant et lors du courant de retour (backswash) descendent et se déposent en formant un talus arrondi dont la convexité est tournée vers la mer. Les talus correspondant aux croissants successifs se réunissent pour former le talus de déferlement de la plage.

Sur la plage de Grimaud, abritée au fond du golfe de Saint-Tropez, ces petits croissants prenaient naissance dans des sinuosités en fin d'évolution : dans celles-ci, les courants de « déchirement » (rip-currents) cessent de se produire par suite du parallélisme des vagues déferlantes avec le contour de la sinuosité. L'étude des photographies aériennes de

cette plage et la plongée sous-marine montrent l'existence, en face de ces sinuosités mortes (d'une longueur d'onde de 100 m), d'une ride sous-marine sinueuse dont les contours sont orientés en sens inverse de celui des sinuosités (fig. 3). Dans la partie centrale de celles-ci la ride s'écarte largement du talus de déferlement correspondant aux petits croissants.

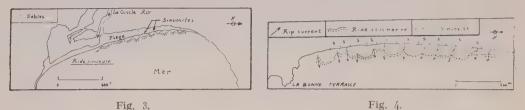


Fig. 3. — Sinuosités mortes de la plage de Grimaud (d'après photographies aériennes). Fig. 4. — Sinuosités de la plage de Pampelonne (d'après photographies aériennes).

J'ai pu observer à deux reprises l'apparition de ces petits croissants lorsque, par mer calme, les lames du sillage d'un navire passant à proximité atteignirent obliquement le rivage. Au moment où l'agitation provoquée commençait à se calmer, la masse sédimentaire mise en suspension se fragmentait en se déposant en des points d'énergie minimale (3). Pour ce qui est de la ride sinueuse, nous pouvons remarquer que le sable qui forme le talus convexe des petits croissants n'est pas difficile à mettre en mouvement par le déferlement; par contre, en ce qui concerne les sinuo-



Fig. 5. — Détail d'une des sinuosités de la plage de Pampelonne. Fig. 6. — Sinuosités rocheuses de la baie de Briande (d'après photographies aériennes).

sités, j'ai pu constater que le courant de retour ne peut mettre en mouvement le stock sableux à faire correspondre aux sinuosités. Il est cependant probable que lors des fortes houles de tempêtes, ce courant de retour a une action sur la ride et qu'il contribue à lui donner la forme décrite : la ride s'éloigne de la sinuosité en son centre en lui restant liée aux extrémités.

Les sinuosités sont presque permanentes dans l'anse de Pampelonne. Leurs courants de « déchirement » sont marqués, soit par l'écume entraînée vers le large, soit par des traînées de débris de posidonies. Ces courants sont normaux à la côte et suivent l'axe des sinuosités. Par la plongée, j'ai constaté que ces axes, jalonnés par l'abondance des débris entraînés, étaient souvent creusés au départ des courants de déchirement. Les photographies aériennes confirment ces constatations et révèlent par l'allure des fonds l'existence d'une ride festonnée dont les pointes s'avancent vers le rivage dans l'axe des sinuosités (fig. 4). Ces pointes correspondent au dépôt du sable entraîné vers le large par les courants de déchirement. La butte ainsi formée a tendance à s'accroître vers le rivage; elle est érodée sur son flanc opposé (face au large) par le même courant de déchirement qui la forme, entraînant au loin les débris de posidonies (fig. 5).

La baie de Briande enfin présente des anses rocheuses donnant aussi naissance à des courants de déchirement (fig. 6). La plongée sous-marine et l'étude des photographies aériennes montrent que ces courants gênent peut-être le développement des posidonies ou, entraînant du sable, amènent un dégagement d'aires étendues dans l'herbier. Ces anses ont donc une action hydrodynamique assimilable à celle des sinuosités, mais il est bien évident que leur morphologie fixée par la topographie du rivage ne peut évoluer vers l'état final d'équilibre (4).

<sup>(1)</sup> A. RIVIÈRE et S. VERNHET, Comptes rendus, 237, 1953, p. 659; S. VERNHET, Comptes rendus, 240, 1955, p. 336; A. GUILCHER, Bull. Soc. géol., Fr., 19, 1949, p. 15-30.

<sup>(2)</sup> S. VERNHET, Thèse, Paris, p. 8.

<sup>(</sup>a) A. Rivière, Bulletin d'Information du Comité Central d'Océanographie et d'Études des côtes, 9, n° 8, septembre-octobre 1957.

<sup>(1)</sup> S. VERNHET, loc. cit. (1).

SÉDIMENTOLOGIE. — Quelques précisions sur les croissants de plage et les sinussités dans la région de Saint-Aygulf (Var). Note de M. MICHEL STEINBERG, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les sinuosités de plage sont nettement influencées par les conditions océanographiques locales, elles peuvent migrer; les croissants de plage peuvent se former sur des grèves à granulométrie homogène. La transformation de ces croissants en sinuosités est peut-être possible.

La longue plage de Saint-Aygulf, orientée Nord Nord Est-Sud Sud Ouest, limitée au Nord par l'embouchure de l'Argens et au Sud par les rochers de Saint-Aygulf est caractérisée par les faits suivants (fig. 1):

elle est pratiquement perpendiculaire aux vents opposés et régnants (vent de Sud-Est et mistral);

elle est restée longtemps en état d'équilibre, mais commence à s'éroder à la suite de prélèvements effectués dans sa partie nord, le transport des sédiments le long de la côte se fait alternativement du Nord au Sud et réciproquement.

J'y ai étudié les croissants de plage (beach-cusps) et les sinuosités (au sens de A. Rivière et S. Vernhet) (1).

En ce qui concerne les sinuosités, elles peuvent être définies par trois facteurs : leur nombre, l'amplitude et la longueur d'onde (fig. 2).

L'amplitude moyenne par beau temps est de 6 à 7 m, la longueur d'onde étant de 100 à 150 m.

Au cours du mois d'août 1957 j'ai pu noter l'évolution suivante :

			Vent.	Nombre de sinuosités.
Août	1957		nul	22
)>	>>	* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	Sud-Est fort	1.2
>>	))		» »	9

A partir du 11 août, il y eut une inversion du vent et le mistral fit son apparition jusqu'au 27 août.

Dans la période du 11 au 27 j'ai constaté:

la constance du nombre des sinuosités (9), mais la diminution de leur amplitude. L'amplitude par mistral semble se stabiliser autour de 5 m; l'égalisation générale de la pente du talus de plage (10 à 12°);

la disparition du talus de déferlement.

Le 27 août la houle diminue beaucoup et des croissants de plage se forment très rapidement dans la partie sud de la plage. Ces croissants sont d'ailleurs constitués uniquement de sable.

Le lendemain, la tempête est terminée et le nombre des sinuosités remonte à 12.

En avril 1958, j'ai observé des phénomènes analogues, dus également à une inversion dans la direction des vents, mais les croissants formés au moment de la diminution de vitesse du vent de Sud-Est ont disparu et ont été remplacés par une série d'ondulations de très faible amplitude (2 à 3 m).

Toutefois, je n'ai pas observé la transformation des croissants en ondulations, mais seulement le remplacement, en une nuit, dans la même partie de la plage, de l'un par l'autre.

Enfin, dernier phénomène observé : la migration des sinuosités.

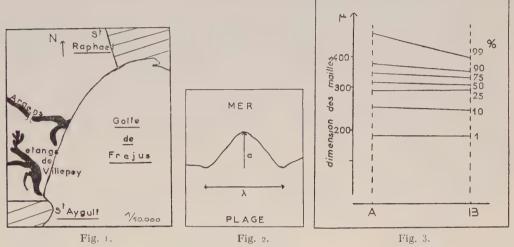


Fig. 1. - Région de Saint-Aygulf (Var).

Fig. 2. — Sinuosité de plage. a, amplitude; λ, longueur d'onde.

Fig. 3. — Comparaison granulométrique de deux échantillons d'un croissant de plage sableux.

A. Zone frontale légèrement plus grossière.

B. Zone postérieure.

A ce propos on peut essentiellement noter que ce déplacement est lié au transport littoral et que dans une période de temps plus ou moins longue, certaines sinuosités conservent leur position tandis que, entre ces sinuosités fixes, d'autres se déplacent.

Ces formations fixes sont d'ailleurs les sinuosités d'amplitude maximale (jusqu'à 10 à 12 m). Les sinuosités migratrices, quant à elles, sont souvent dissymétriques.

Ces observations nous mènent aux conclusions suivantes :

En ce qui concerne les croissants :

10 ces formations, à Saint-Aygulf, se forment toujours, comme A. Rivière l'a souvent constaté, au moment de la décroissance de la houle; ils se construisent quand l'énergie de la mer diminue (2);

2º les croissants de plage observés ici sont constitués uniquement de sable. Ceci est dû au fait que la granulométrie de la plage est très homogène et montre que l'hétérogénéité granulométrique n'est pas obligatoire pour la formation de ces croissants. L'étude granulométrique de ces croissants laisse apparaître une très faible différence entre la zone frontale (où classiquement on trouve des cailloutis et des galets) et la zone postérieure plus fine (fig. 3), mais faute d'échantillons plus nombreux je ne puis assurer que cette différence soit constante.

Par contre et ceci est constant, les minéraux lourds se concentrent en un liséré dans la zone normalement plus grossière, ce qui montre que le mécanisme de formation de ces croissants est le même que celui classiquement décrit pour les croissants normaux.

En ce qui concerne les sinuosités :

1º ces formations, à l'opposé des croissants, correspondent à une phase d'érosion d'une plage et persistent lors de la phase d'équilibre qui suit; 2º leur nombre et leur amplitude sont très nettement liés aux condi-

tions océanographiques locales;

3º leur déplacement peut être considéré comme un critère supplémentaire pour les distinguer des croissants de plage qui eux ne migrent pas;

4º ajoutons que leur existence semble, dans cette région, être liée à l'orientation des grèves. En effet, sur la plage de Fréjus, qui au Nord de l'Argens, continue la plage de Saint-Aygulf, je n'ai jamais observé de sinuosités. Or cette plage est beaucoup plus protégée. Les sinuosités se formeraient de préférence sur des plages grandes et exposées aux vents.

Enfin la coexistence de ces deux formations, croissants de plage et sinuosités, est possible.

<sup>(1)</sup> A. Rivière, Bulletin d'Information du Comité Central d'Océanographie et d'études des côtes, 9, n° 8, septembre-octobre 1957; S. Vernhet, Comptes rendus, 240, 1955, p. 336.
(2) A. Rivière et S. Vernhet, Comptes rendus, 237, 1953, p. 659.

GRAVIMÉTRIE. — Grandes variations de pesanteur dans la région des Alpes occidentales. Note (\*) de M<sup>11e</sup> Suzanne Coron, présentée par M. Pierre Tardi.

L'épaisseur de l'écorce terrestre ne semble pas suivre la dissymétrie du relief et paraît présenter un maximum vers l'arc briançonnais.

Deux campagnes gravimétriques spéciales faites en collaboration avec J. Martin ont permis de compléter les cartes générales des Alpes et du Sud-Est établies par le Père Lejay (¹). Les valeurs de g récemment observées ont été calculées à partir de la station de Chambéry, rattachée au réseau national; leur précision relative est de l'ordre de 0,2 mgal.

Pour les régions suisse et italienne, on a utilisé après quelques corrections apportées à la densité ou aux valeurs de référence, les résultats de Niethammer (2) et de M. Cunietti (3).

De l'étude de la carte des anomalies de Bouguer calculées avec une précision voisine du milligal (fig. 1), on peut tirer les remarques suivantes :

1º Le déficit de masse en dessous du géoide est incontestable sous les Alpes (—150 mgal); il est, en première approximation, indépendant des conditions locales (vallées, cols): à Chamonix (1038 m) l'anomalie est — 144 mgal, à la station de l'Aiguille du Midi (3 777 m) elle est — 150 mgal. Les valeurs minimales (—162, —158 mgal) sont lues aussi bien à Morgex (922 m) qu'au Grand Saint-Bernard (2 450 m).

Cette régularité des anomalies est améliorée par les corrections de relief qui sont importantes et très variables (9 mgal aux cols du Frêne, de l'Iseran ou du Lautaret; 39 mgal à Saint-Jean-de-Maurienne; 96 mgal à l'Aiguille du Midi); on notera qu'aucun désaccord n'apparaît entre la densité moyenne utilisée (2,67) et les densités superficielles.

2º Ce déficit est situé à une grande profondeur (variation lente des anomalies et minimum important). De plus, en France, les *anomalies de Bouguer sont fonction de l'altitude moyenne* de la région environnant chaque point d'observation, comme on l'a déjà dit (4).

Les anomalies isostatiques d'Airy (30 km) restent voisines de zéro, exception faite de la bande positive en bordure de la plaine du Pô.

3º Toutefois, la correspondance entre altitudes et anomalies n'est pas parfaite. D'une part, l'écart des points représentatifs du graphique cité (4) est lié à la position géographique des stations (altitude trop forte d'environ 500 m pour les points à la frontière Est ou proches de l'Embrunais et du Dévoluy...).

D'autre part, le minimum de pesanteur ne correspond pas aux régions les plus élevées; il coïncide avec l'axe AA' équidistant des courbes hypsomé-

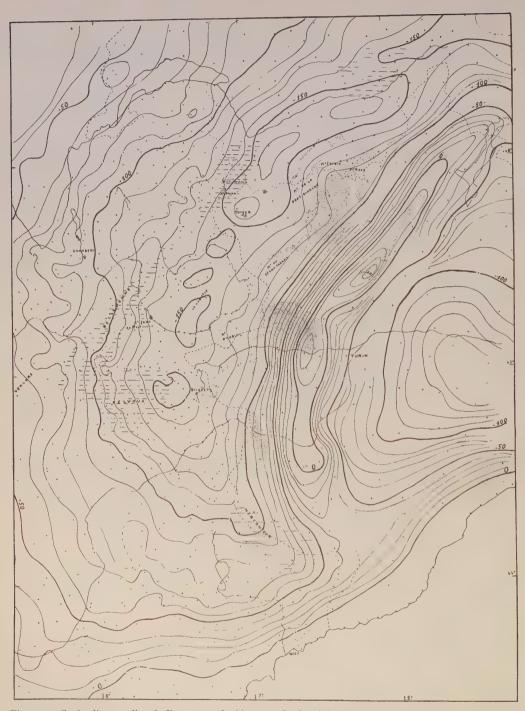


Fig. 1. — Carte d'anomalies de Bouguer calculées avec la densité unique 2,67 et exprimées en milligals. Les corrections topographiques ont été considérées sur un rayon de 167 km autour de chaque point d'observation (indiqué sur la carte).

triques généralisées de 1000 m (fig. 2). L'épaisseur de l'écorce terrestre sous les massifs internes ne semble pas en rapport avec le relief élevé; le minimum qui persiste sur la carte isostatique est, de ce fait, déplacé vers l'Ouest, entre la Vanoise et l'Aar.

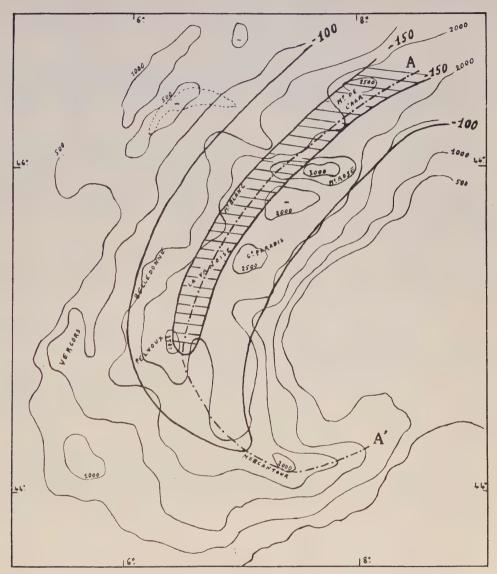


Fig. 2. — Les isanomales de — 100 et — 150 mgal ont été régularisées d'après la carte précédente. Les courbes hypsométriques de 500 en 500 m ont été tracées à partir de la carte d'altitudes moyennes au 1/2 000 000, évaluées pour des carrés d'environ 20 km de côté.

- (\*) Séance du 4 mai 1959.
- (1) Mesures de pesanteur dans le Sud-Est de la France en 1941 et en 1942, Comité National français de Géodésie et Géophysique, 1942.
  - (2) Astronomisch-geodätische Arbeiten in der Schweiz, 1921.
  - (3) Boll. di Geod., nº 3, 1952.
  - (\*) S. Coron, Sciences de la Terre, 2, nº 4, 1954.

MÉTÉOROLOGIE. — Sur l'établissement du régime d'été de la circulation stratosphérique entre 20 et 30 km au voisinage de la latitude 45° N. Caractère anormalement précoce de l'année 1959. Note de M. Georges Barbé, présentée par M. André Danjon.

Le renversement d'été (d'Ouest en Est) de la circulation stratosphérique entre 20 et 30 km a été en 1959 de près de deux mois en avance sur la date normale supposée de ce renversement : le début du mois de mai. Il semble possible de relier à ce phénomène le caractère anormal de la circulation au voisinage du sol et de la précocité en 1959 du printemps.

Le renversement « d'été » d'Ouest en Est de la circulation stratosphérique élevée est un phénomène connu (4). La date « normale » de ce renversement aux latitudes moyennes ne peut encore, par contre, faute de mesures appropriées, être fixée; on s'accorde généralement sur le début du mois de mai (2), (3), (4) pour les latitudes moyennes.

Nous disposons, sur le vent en altitude, de mesures de précision définie et relativement élevée (5) pour la période février à mai inclus des trois années successives 1957, 1958 et 1959 à raison de 10 à 25 sondages par mois atteignant ou dépassant l'altitude de 30 km.

Ces sondages ont été effectués à Trappes, près de Paris (lat. 48° N), sauf entre le 15 janvier et le 15 février 1959 où ils ont eu lieu dans la haute vallée de la Durance (lat. 44° N).

Si les années 1957 et 1958 sont sensiblement « normales » et comparables entre elles pour l'époque du renversement au Secteur Est du vent entre 20 et 30 km d'altitude, par contre l'année 1959 est « en avance » de près de deux mois sur la « normale » (estimée) :

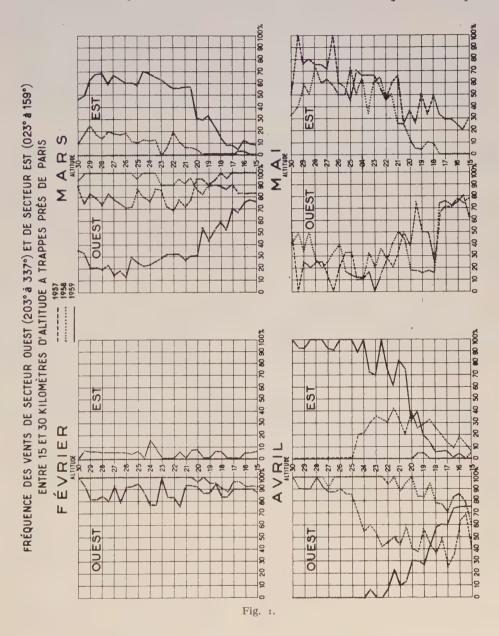
Le vent entre 20 et 30 km d'altitude s'établit au secteur Est dès le début du mois de mars 1959; il s'agit bien là du renversement saisonnier, car les vents de secteur Est, dont la fréquence en mars est plus du double de celle des vents de secteur d'Ouest, ont une fréquence de 20 fois supérieure à celle des vents d'Ouest en avril et sont pratiquement les seuls existants dans la couche intéressée entre le 1er et le 20 mai.

Le tableau I et les figures 1 à 4 justifient les affirmations qui précèdent. Ce résultat présente l'intérêt pratique suivant :

On peut admettre, semble-t-il, tout d'abord que la circulation stratosphérique élevée, à l'intérieur de la couche 20-30 km a un caractère « planétaire », c'est-à-dire que cette circulation est surtout directement influencée par les différents rayonnements en provenance du soleil et des espaces interstellaires.

Il semble, de plus, légitime d'admettre que cette circulation influe — peut-être d'une façon dominante — sur la circulation des couches atmoshpériques inférieures : sur la circulation troposphérique, et d'une façon plus générale sur les caractères « climatiques » des saisons d'une année déterminée.

La démonstration expérimentale que cette circulation — dans ses traits dominants qui sont liés aux caractères astronomiques de la planète



terre, et essentiellement à l'obliquité du plan de l'écliptique est « anormale » durant certaines années telle que l'année 1959, entraîne, semble-t-il, une approche nouvelle de l'important problème pratique de la prévision météorologique saisonnière — problème resté jusqu'à ce jour sans solution acceptable.

En fait, il est, dès maintenant, apparent — par l'avance de la végétation par exemple — que le printemps 1959 a été précoce et chaud.

Nous rappellerons que les mesures à haute altitude — vers 15 km — faites dans les régions arctiques (6) ont démontré expérimentalement que le réchauffement marquant la fin de l'hiver arctique — phénomène massif et brutal — présente une variabilité dans le temps comparable à celle de l'établissement du régime d'été de la circulation stratosphérique élevée à nos latitudes.

En 1954-1955, ce réchauffement a eu lieu entre le 1<sup>er</sup> et le 15 janvier, en 1955-1956 entre le 15 et le 30 mars, en 1956-1957 entre le 1<sup>er</sup> et le 15 février.

Tableau I.

Nombre d'observations sur le vent en altitude entre 20 et 30 km de 500 en 500 m
à Trappes près de Paris en 1957, 1958 et 1959.

	Janvier			Février			Mars			Avril			Mai		
			Est/Ouest			Est/Ouest		,	Est/Ouest			Est/Ouest			Est/Oues
Année	Ouest	Est	(%)	Ouest	Est	(%)	Ouest	Est	(%)	Ouest	Est	(%)	Ouest	Est	(%)
1957	-	-		units	_	_	255	40	16	144	21	15	28	77	275
1958	231	0	0	329	0	0	402	0	0	310	0	0	83	109	130
1959	188	91	48	263	16	6	120	279	232	1.1	221	200	jus	qu'au	20 mai
													Ŭ	estime	é
														> 200	0 %

1º Secteur Ouest de 203 à 337º, secteur Est de 023 à 159º.

2º Les vents de secteur Nord (338 à 022º) et de secteur Sud (160 à 202º) sont exclus.

3º Les vents faibles de force inférieure à 5 m/s sont exclus.

(1) R. J. Murgatroyd (1957), Quart. J. Roy. Meteor. Soc., 83, 1957.

(2) G. D. BARBÉ, Comptes rendus, 247, 1958, p. 2025.

(3) Upper Air Data, Meteorological Office London, 1958-1959, Lerwick, Larkwill, Malta.

(1) FLOHN, Beit. z. Phys. d. F. Atmo., 31, 1959, p. 217-243.

(3) G. D. Barbé, Comptes rendus, 246, 1958, p. 3266; J. Scient. Météor., nº 38, avril-juin 1959.

(6) WARREN L. GODSON et ROY LEE, Beit. z. Phys. d. F. Atmo., 31, nos 1-2, 1958.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur l'évolution nucléaire du Spongospora qui produit les tumeurs des racines du Cresson. Note de M<sup>me</sup> Panca Heim, présentée par M. Roger Heim.

Le plasmode du *Spongospora* du Cresson résulte de la fusion des myxamibes uninucléées qui mélangent d'abord leurs cytoplasmes (plasmogamie), ensuite de l'accouplement des noyaux disposés par paires (caryogamie). Aucune division n'a lieu ni dans les myxamibes ni dans le jeune plasmode avant celle des noyaux diploïdes.

La maladie du Cresson appelée « crook root » qui sévit depuis peu en France et se caractérise par une déformation des racines qui se renflent et se tordent, a été identifiée par D. M. Spencer et H. H. Glasscook à un Spongospora, champignon inférieur appartenant au groupe des Archimycètes.

Pour J. A. Tomlinson (1), il s'agirait d'un Spongospora subterranea (Wallr.) Lager f. sp. Nasturtii, parasite du Nasturtium officinale R. Br. et de l'hybride Nasturtium uniseriatum Howard et Manton  $\times$  N. officinale R. Br.

A notre connaissance, aucune étude cytologique n'a été faite jusqu'ici sur ce parasite du Cresson. Aussi, allons-nous résumer dans la présente Note nos observations, en les comparant à celles faites par d'autres auteurs sur le *Spongospora subterranea* qui produit la galle poudreuse de la pomme de terre. Disons tout de suite que les travaux faits sur le développement de ce dernier ne sont pas complets et que les descriptions des divisions nucléaires sont plutôt confuses.

Dans la maladie du Cresson, le champignon pénètre dans les cellules superficielles de la racine sous forme d'amibes ou myxamibes uninucléées. Une ou plusieurs de ces dernières peuvent envahir la même cellule. D'abord éloignées les unes des autres, les amibes se rapprochent, entrent en contact, leurs limites deviennent invisibles et elles finissent par se confondre en une masse multinucléée, le jeune plasmode. Parfois, deux, trois ou plusieurs plasmodes peuvent coexister dans la même cellule. Souvent, ceux-ci semblent confluer en une masse commune, mais, en réalité, chacun d'eux conserve son individualité qui se révèlera plus tard par l'état différent des noyaux. Lorsque l'amibe se trouve sans partenaire, au bout d'un certain temps elle s'arrondit, s'enkyste et finit par se désagréger. Pour que cette unité puisse survivre et évoluer, il faut qu'elle s'intègre dans la masse du plasmode qui représente l'appareil végétatif.

La fin de cette vie végétative est annoncée par la disposition des noyaux par couples d'abord et par leur fusion ensuite. Les noyaux de fusion, dont la taille est deux fois plus élevée que celle des noyaux qui se sont fusionnés, passent par un court temps de repos qui se manifeste par une déchroma-

tinisation nette et qui caractérise, en général, les noyaux à ce stade. C'est probablement cet aspect qui a été désigné par les auteurs comme le stade akaryote. Ces derniers pensaient qu'à ce moment la chromatine était expulsée du noyau sous forme de granules, les chromidies ou les globular-bodies de Kunkel.

D'après Osborn, les vieux noyaux disparaissent pendant le stade akaryote ou transitoire et de nouveaux noyaux (les « reconstructed nucleus » de Cook) se formeraient à leur place et se disposeraient par paires pour se fusionner. Mais cette fusion n'a pas été vue, elle n'a été que présumée en raison du fait que les auteurs ont rencontré des noyaux côte à côte.

Les noyaux diploïdes ne tardent pas à se diviser. A partir de ce moment, qui marque l'approche de la sporulation, le plasmode devient un sporange. Aucune division n'a lieu avant celle des noyaux de fusion, ni dans le jeune plasmode, ni dans les myxamibes.

L'évolution du Spongospora du Cresson montre de nombreux points communs avec celle de l'espèce voisine, le Plasmodiophora Brassicæ que

nous avons étudié précédemment (2).

La première division des noyaux de fusion est une méiose semblable à celle des champignons supérieurs. A la fin de la prophase, les huit chromosomes sont très faciles à compter, surtout après la réaction nucléale de Feulgen. Après la disjonction des gemini, les anaphases montrent seize petits chromosomes disposés en deux lots sur les fibres fusoriales. Les fuseaux ne portent ni centrosomes ni fibres astériales à leurs pôles. Ces éléments qui ont longtemps préoccupé les anciens et que la plupart des auteurs modernes ne reconnaissent plus, correspondent, lorsqu'ils sont présents au voisinage des pôles, à des mitochondries ou à des précipitations vacuolaires. Quant aux fibres astériales, elles ne représentent que des trabécules cytoplasmiques qui relient les noyaux entre eux.

Les noyaux-fils issus de la méiose se divisent à leur tour. Ces divisions ordinaires ne présentent aucun caractère particulier. Une troisième division suit de près. Cette dernière a été signalée par Kunkel. Horne et nous-même l'avons trouvée également chez le *Plasmodiophora Brassicæ* et Cook chez *Ligniera*.

Toutes ces divisions sont simultanées. Lorsque le sporange est constitué de plusieurs plasmodes, ceux-ci gardent leur individualité, démontrée par les stades différents de leurs noyaux. Ainsi, nous avons trouvé, dans le même sporange, des îlots, à nombre de noyaux variables, en métaphase ou en anaphase, alors que, dans le segment voisin, les noyaux sont au repos.

Après la troisième division, le cytoplasme se segmente autour des noyaux pour délimiter de petites cellules, souvent disposées en files. Ces cellules, uninucléées, s'arrondissent et s'entourent d'une membrane mince et lisse. Dans les sporanges mûrs, les spores sont agglomérées en balles (spores-balls) plus ou moins régulières. On en trouve une ou plusieurs, suivant le nombre de plasmodes que le sporange contenait. Les balles

sont séparées par des espaces décrits par les auteurs comme des canaux, fissures ou dépressions et qui impriment au sporange une structure spongieuse.

Les spores peuvent se conserver un certain temps. Au moment de la germination, leur contenu s'échappe en une petite masse amiboïde, uninucléée, la myxamibe douée de mouvements. Ces derniers sont exécutés grâce à des prolongements ou pseudopodes décrits comme cils ou flagelles.

Ces myxamides qui représentent les éléments d'infection et de propagation de la maladie, en quittant l'enveloppe sporale laissent les sporanges remplis de spores vides qui confèrent un aspect caractéristique à cette espèce. Les spores, les myxamibes et le jeune plasmode représentent le stade haploïde, le plasmode adulte avec les noyaux de fusion, le stade diploïde. Le passage de ce dernier stade à celui haploïde est réalisé pendant la première division des noyaux de fusion.

<sup>(1)</sup> J. A. Tomlinson, Trans. Brit. Myc. Soc., 41, 1958.

<sup>(2)</sup> Mme P. Heim, Rev. de Myc., 20, fasc. 2, 1955, p. 131.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — Étude phyllotaxique des jeunes plants de quelques Cupulifères. Note (\*) de M<sup>me</sup> Madeleine Codaccioni, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez Quercus robur, Quercus cerris, Castanea sp., Corylus avellana et Fagus silvatica, les plantules présentent les types phyllotaxiques orthotrope-distique, opposé-décussé, orthotrope-spiralé, plagiotrope-distique. Ces divers types peuvent ne pas se trouver tous dans une même espèce, mais on les rencontre dans l'ordre ci-dessus, qui correspond à une augmentation de l'angle d'insertion.

Les dispositions foliaires des Cupulifères étudiées ne s'établissent sur les pousses, obtenues par germination, qu'après un temps plus ou moins long et après une plus ou moins grande production de formations morphologiquement différentes des feuilles de l'espèce.

Chez le Chêne les feuilles normales apparaissent après des formations nombreuses (6 à 12) qui ont une morphologie particulière comparable à celle décrite antérieurement chez le Châtaignier (1).

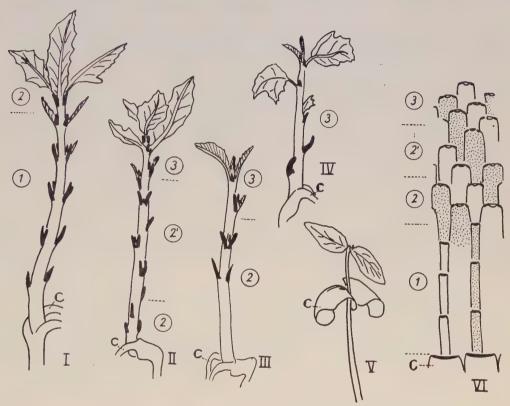
Chez le Quercus robur (fig. II) la disposition initiale est opposée-décussée; elle est souvent brève et réduite à un ou deux verticilles. Les segments foliaires le long d'une même hélice sont juxtaposés. La contiguïté se fait ensuite par un léger chevauchement qui s'accentue jusqu'à atteindre, dans la disposition finale orthotrope spiralée (²), la moitié de la largeur d'un segment (fig. VI, 2 et 3). L'angle d'insertion passe ainsi de 90° (type opposé-décussé) à 140° (type orthotrope-spiralé) au cours d'une phase de transition (fig. VI, 2').

Chez le Quercus cerris (fig. I), les premières formations sont disposées sur deux orthostiques opposées situées dans le plan cotylédonaire; elles sont, soit alternes, soit par verticilles de deux. L'angle d'insertion dans cette disposition orthotrope-distique est faible, souvent inférieur à 80°. Les premières feuilles fonctionnelles sont opposées-décussées par rapport aux orthostiques des premières formations. La disposition orthotrope spiralée définitive s'instaure ensuite rapidement à la fin de la première année ou au début de la seconde. La présence sur une même pousse de ces trois types phyllotaxiques si divers s'explique aisément par le fonctionnement de deux centres générateurs.

Chez le Châtaignier (fig. III) les feuilles fonctionnelles apparaissent généralement plus tôt que chez le Chêne. Au cours de la première phase phyllotaxique, la disposition est opposée-décussée, les segments foliaires sont juxtaposés. Il se produit au cours de cette première phase de nombreuses variations: verticille de quatre, disposition alterne sur quatre secteurs, etc. Seuls, restent inchangés le mode de contiguïté par juxtaposition et l'angle d'insertion de 90°. La zone de passage à la disposition finale orthotrope-spiralée est souvent réduite. La disposition plagiotrope-

distique ne s'établit que les années suivantes au cours du développement des bourgeons subterminaux.

Chez le *Corylus avellana*, les feuilles normales apparaissent très tôt. La morphologie des premières formations montre simplement une atrophie du limbe qui est réduit à un tissu vasculaire. La phyllotaxie du type orthotrope-spiralé dès la base du plant devient souvent plagiotrope-distique à la fin de la première année.



Aspect des plantules au cours de la première année,

Fig. I: Quercus cerris; Fig. II: Quercus robur; Fig. III: Castanea sp.; Fig. IV: Corylus avellana;
Fig. V: Fagus silvatica. Les premières formations et les stipules ont été figurés en trait plein.
1, type orthotrope-distique; 2, type opposé-décussé; 2', phase de transition entre 2 et 3; 3, type orthotrope-spiralé. c: cotylédons.

Relevé phyllotaxique d'un plant de Quercus cerris (fig. VI), ate le tracé d'une hélice foliaire sur laquelle est visible dans la zon

Le pointillé représente le tracé d'une hélice foliaire sur laquelle est visible dans la zone 2' l'augmentation du chevauchement. Une reprise de croissance en automne a permis de voir la phase de transition 2' entre le type opposé-décussé 2 et le type orthotrope-spiralé. Souvent l'arrêt dû à l'hiver rend cette phase très courte et très difficile à observer.

Il est intéressant de noter que les diverses dispositions se produisent selon un certain ordre :

- 1º la disposition orthotrope-distique, rencontrée chez Quercus cerris est rare; l'angle d'insertion y est souvent inférieur à 80°;
- 2º la disposition opposée-décussée est toujours transitoire; l'angle d'insertion est environ de 90º, la contiguïté se fait par juxtaposition;
  - 3º la disposition orthotrope-spiralée, parfois définitive chez Castanea,

Corylus, l'est toujours chez Quercas. L'angle d'insertion est voisin de 1400, la contiguïté est réalisée par chevauchement de la moitié d'un segment;

4º la disposition plagiotrope-distique, toujours tardive, ne se produit généralement qu'au cours de la deuxième ou troisième année ou sur des bourgeons axillaires; la contiguïté se fait par chevauchement de la presque totalité d'un segment (Corylus) ou par superposition; l'angle d'insertion varie entre 140 et 180°.

Le Hêtre semble avoir un fonctionnement particulier. La germination épigée du Fagus silvatica donne une pousse portant un verticille de feuilles normales opposées-décussées par rapport aux cotylédons. Cette disposition persiste plusieurs années (2 ou 3). Le mode de contiguïté est assuré par un grand chevauchement. L'angle d'insertion varie entre 120 et 140°. La restauration de l'anneau initial est longue, et il ne se forme au cours de la première année qu'un seul verticille de deux feuilles, les années suivantes deux verticilles. Le type orthotrope-spiralé s'instaure ensuite et fait rapidement place au type plagiotrope-distique définitif.

En règle générale, il apparaît donc que l'évolution phyllotaxique au cours des premières années se fait, chez les espèces étudiées, dans le sens d'une augmentation de l'angle d'insertion; cela revient à dire qu'un secteur de l'anneau initial de plus en plus grand est affecté à la formation d'une feuille, fait en concordance avec les diminutions de la taille des apex au cours des premières années.

(\*) Séance du 25 mai 1959.

(1) Comptes rendus, 246, 1958, p. 826.

(2) La disposition orthotrope-spiralée, caractérisée dans la théorie classique par la divergence 2/5, a été définie chez le Châtaignier, cf. Comptes rendus, 243, 1956, p. 1056.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Inversion du gradient de capacité en eau dans le limbe foliaire de graminées. Note de M. André Lapeyronie, présentée par M. Roger Heim.

La mesure de la capacité en eau permet un diagnostic foliaire mettant en évidence une perturbation hydrique dans l'alimentation de la plante.

1. Une feuille a des propriétés d'autant plus xéromorphes que son insertion sur la tige est plus élevée,

De même, sur une plante la capacité en eau des limbes foliaires telle que nous l'avons définie (¹) est de plus en plus faible à mesure qu'on considère des feuilles situées de plus en plus haut sur la tige. C'est ce qu'on constate, par exemple, dans le tableau suivant où sont données les capacités en eau des limbes foliaires d'une culture d'Avena sativa (var. Espoir) prélevés le 5 juin 1956.

Les chiffres correspondent à des moyennes de quatre échantillons prélevés directement au champ. Les feuilles des niveaux inférieurs étaient desséchées.

Il y a donc normalement le long de la tige un gradient de capacité en eau.

2. Comme nous l'avons montré aussi la capacité en eau d'un limbe foliaire dépend essentiellement de l'alimentation hydrique lors de son développement. Or, il paraît évident qu'en sol d'humidité constante, l'alimentation en eau des feuilles situées de plus en plus haut est de plus en plus difficile, d'où l'idée d'essayer d'inverser le gradient normal par un apport d'eau important lors du développement de nouvelles feuilles. On leur fournit ainsi un approvisionnement en eau supérieur à celui qui fut à la disposition des feuilles plus basses lors de leur formation.

C'est l'expérience que nous rapportons ci-dessous :

Deux lots A et B d'Avoine (Avena sativa var. Espoir) ont été semés le 27 décembre 1958 en pots contenant tous deux au départ de la terre à 10 % d'eau et cultivés sous un éclairage phytor intermittent (6 h-19 h 30). Lors du développement de la 2<sup>e</sup> feuille chez le lot A et lors du développement de la 3<sup>e</sup> feuille chez le lot B, l'humidité de la terre est passée brusquement à 20 % d'eau par un arrosage important.

Cette perturbation hydrique produite à des dates différentes dans les deux lots comparés les a affectés différemment comme on peut en juger dans le tableau ci-dessous. Dans ce tableau sont données les humidités de la terre lors de chaque prélèvement ainsi que les capacités en eau des limbes foliaires correspondants.

	Lot A.				Lot B.					
Dates	Capacité en eau Humidité des limbes.				Humidité de la terre	Capacité en eau des limbes.				
des prélèvements.	de la terre	1re.	2°.	3°.	(%).	1 re.	2°.	3°.		
ا م م	(8,1	10,6		-	7,9	10,3				
15 janvier 1959	20	_		-	. 10(").	-		-		
	(Arrosage)									
24 » .»	13,5	10,2	11,0	-	7,6	10,0	9,4	-		
24 » .» ·····	_				30					
					(Arrosage)					
2 février »	12,8	(b)	11,0	9,2	15,8	10,5	9,0	12,4		

(a) Un faible apport d'eau a aussi été effectué sur le lot B pour maintenir la terre à 10 % d'eau.

(b) Extrémités des feuilles jaunies et desséchées.

L'examen de ces résultats montre à nouveau la constance relative au cours des différents prélèvements du coefficient k des limbes de même rang appartenant aux mêmes lots. Leur valeur est fixée par la richesse en eau du sol lors de leur formation (¹) et, dans les deux cas, le gradient normal décroissant de capacité en eau a été inversé par suite de la forte perturbation créée par l'arrosage. Mais suivant que cet apport a été effectué avant le développement de la 2e feuille (lot A) ou avant celui de la 3e feuille (lot B), c'est la capacité de la 2e feuille ou celle de la 3e feuille qui a une valeur anormale, plus grande que celle des feuilles de rang inférieur.

3. Quelles que soient les valeurs absolues mesurées à un moment donné et qui dépendent de l'état hydrique de la plante à cet instant, les valeurs comparées des déficits de saturation des différents limbes sont d'autant plus élevées que ces limbes ont une capacité en eau plus grande et donc que le déficit de saturation de la plante était plus faible lors de leur formation.

Exemple tiré du lot B précédent (§ 2) lors du 3° prélèvement du 2 février (l'arrosage avait eu lieu avant le développement de la 3° feuille).

Limbe	1re feuille.	2º feuille.	3° feuille.
k	,	9,0	12,4
Déficit de saturation	7,8	6, 5	10,5

- 4. Cette inversion du gradient qui peut se produire sous l'effet d'un arrosage trop important ou d'un orage est *préjudiciable* à la plante et provoque un vieillissement précoce des feuilles inférieures.
- 5. Sur une même feuille, il existe aussi un gradient de capacité en eau qui va en décroissant de la base au sommet du limbe. On le met en évidence en mesurant la capacité en eau des différents fragments d'une feuille coupée transversalement en morceaux.

Exemple: Valeurs de k des différentes portions d'un limbe d'une feuille de mais (8° feuille) ainsi fractionnée,

Base.		Milieu.		Apex.
7,5	5,6	4,7	4,4	3.7

Ce résultat s'explique du fait de la difficulté d'approvisionnement en eau de la région apicale qui a toujours un déficit de saturation supérieur à celui de la région basilaire.

On peut ici encore modifier dans de grandes proportions les différences de capacité entre les deux extrémités du limbe. Suivant que le développement de celui-ci s'effectue avec une fourniture abondante d'eau ou en conditions sèches, la capacité de la base sera très supérieure à celle de l'apex ou au contraire presque égale.

(1) A. LAPEYRONIE, Comptes rendus, 248, 1959, p. 2379.

(École Nationale d'Agriculture de Rennes.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Variation des acides organiques dans le tubercule de semence de pomme de terre au cours de sa conservation hivernale et après plantation. Note de M. Eugène Jolivet, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On constate une disparition à peu près totale de l'acide citrique, une forte accumulation d'acide malique, la formation modérée d'acide oxalique et l'apparition de faibles doses d'acide malonique. Les teneurs du tubercule en acide succinique et en acide fumarique sont à tout instant peu élevées. D'autres acides, de nature indéterminée, subissent des variations de forte amplitude.

Protocole expérimental. — Dans le but d'étudier l'évolution des acides organiques du tubercule de pomme de terre de semence (variété bintje) pendant le repos, pendant la germination à température de 7 à 12° C à la lumière, et après plantation, des lots d'un même nombre de tubercules de même poids total ont été constitués. Les échantillonnages de couronnes et de talons des tubercules de semence correspondent aux dates et aux stades d'évolution suivants :

- 6 février 1958 : tubercules encore très fermes, germes de 1 à 2 mm;
- 3 mai 1958 : germes de longueur moyenne, 20 mm; diamètre moyen, 7 mm; apparition des stolons (1 à 2 mm);
- 2 juin 1958 : 14 jours après plantation en pots sur sable quartzeux arrosé à l'aide d'une solution nutritive complète. Tubérisation non commencée;
  - 16 juin 1958 : 28 jours après plantation, début de tubérisation;

TABLEAU I.

												Acidi	té	
(1958).	X1.	X	Fuma- rique.	$\mathbf{X}_3$ .	Suc- cinique.	Malo- nique.	$\mathbf{X}_{i}$ .	Oxa- lique.	Ma- lique.	Ci trique.	Χ,.	organique dosée	totale titrée	$ \times$ 100
						Couron	ies.							
6 février	í	9	0,2	1,5	ī	Néant	22	6	33	161	3.3	264	423	62
3 mai	10	10	$\alpha, \beta$	6	3	))	24	5	бо	151	33	302	472	64
2 juin	8	46	0.7	65	3	r,5	5	15	190	11			453	
16 »	Néant	93	0,6	15	2	2	3	23	190	6			396	
30	0,2	17	o, õ	10	2	1	I	25	137	3	()	228	368	71
						Talon.	۶.							
6 février	Néant	9	0,5	3	1	Traces	т8	5	17	72	56	182	356	51
3 mai	2	49	0.4	15	1,5	))	19	4	37	58			302	-//-
τ6 juin	Néant	19	6,3	3	1,5	1	3	13	δή	3			328	
30 »	Traces	13	0.3	35	1	1	2	20	56	?,	9	126	316	40
					Tubercu	les entier	s noi	uveaux						
23 juillet	Traces	34	0,4	4	2	Néant	8	4	33	120		-	294	

30 juin 1958 : 42 jours après plantation, tubérisation avancée;

23 juillet 1958 : les tubercules nouvellement formés ont été prélevés pour analyses.

D'autres lots, plantés en pleine terre, ont donné des résultats analogues. Techniques d'analyse des acides organiques. — Les techniques de fixation et d'extraction du matériel végétal, de séparation et de dosage des acides organiques sont celles décrites par L. Roux, M<sup>me</sup> C. Lesaint (4), F. A. Isherwood (2), J. Bove et R. Raveux (3); H. Busch, R. B. Hurlbert et V. R. Potter (4).

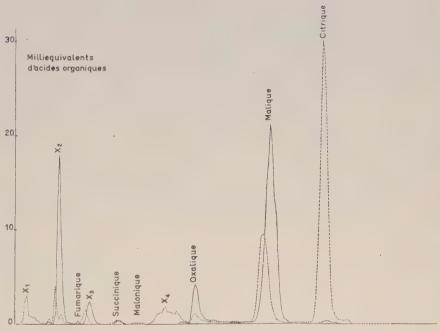


Fig. 1.

Résultats obtenus. — Le tableau I donne, exprimées en milliéquivalents, les teneurs en acides organiques de 100 couronnes et de 100 talons de tubercules de pomme de terre aux divers stades d'évolution de ces tubercules. Dans ce tableau, X<sub>5</sub> représente les acides, de nature indéterminée, élués sur Dowex 1 × 10 dans les premières fractions, dans la zone de sortie des acides quinique et shikimique.

Les deux courbes ci-dessous indiquent les variations des acides organiques dans 100 couronnes de tubercules avant et après plantation. (En trait pointillé, couronnes le 3 mai 1958; en trait plein, couronnes après 42 jours de plantation.)

Après la plantation, l'acide malique dont la formation a déjà commencé pendant la conservation hivernale s'accumule, tandis que l'acide citrique disparaît brusquement. Dans les tubercules nouvellement formés, ce dernier acide est de nouveau prépondérant. A tous les stades les teneurs des couronnes et des talons en acide succinique et en acide fumarique sont

très faibles. L'acide malonique dont on connaît le rôle en Biochimie, et dont la présence semble assez générale chez les végétaux, apparaît après plantation, mais sa concentration reste très peu élevée. L'acide oxalique, qui existe déjà dans le tubercule en conservation, augmente après plantation; Kellermann, ayant constaté une augmentation de chaux dans le tubercule au cours de l'utilisation de ses réserves par la plante, a montré, par examen microscopique, l'existence d'oxalate de chaux (5). Les autres acides, de nature indéterminée, subissent eux aussi des changements notables.

(1) L. Roux et Mme C. Lesaint, Ann. Physiol. végétale, I.N.R.A., nº 1, 1959.

(2) F. A. ISHERWOOD, Biochem. J., 40, 1946, p. 688.

- (3) J. Bove et R. RAVEUX, Bull. Soc. chim. Fr., 1957, p. 376.
- (1) H. Busch, R. B. Hurlbert et V. R. Potter, J. Biol. Chem., no 196, 1952, p. 717.

(3) KELLERMANN, Ann. Agr., 1878, p. 615.

(Station Centrale de Physiologie végétale, Centre National des Recherches agronomiques, Versailles.)

ENTOMOLOGIE. — Étude de l'apparition de l'attractivité chez les reines vierges d'Abeille. Note de Mile Janne Pain, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Après avoir mis en évidence [Pain (1)] des différences individuelles importantes quant à l'attractivité et au pouvoir inhibiteur des reines fécondées mortes, des observations nous révélèrent l'existence de variations individuelles aussi grandes chez les reines non fécondées.

La méthode utilisée pour l'étude des reines vierges est la suivante : Des cellules royales arrivées à terme, en provenance d'un élevage artificiel, sont introduites une par une dans des cagettes d'éclosion, et maintenues ensuite à l'étuve à 35° C. Les naissances sont ainsi facilement contrôlées tous les jours et plusieurs fois par jour. Les reines dès leur sortie des alvéoles reçoivent du sucre candi et de l'eau.

Nous avons, de cette façon, étudié l'attractivité de reines vierges nouvellement nées et de reines d'âge croissant. Parmi ces reines, certaines ont été nourries par des ouvrières dont on a fait varier le nombre et la durée de présence auprès d'elles. D'autres n'ont jamais été mises en présence d'ouvrières et se sont alimentées toutes seules. Toutes ces reines avant d'être présentées à de jeunes ouvrières sont tuées par le froid à 0° C. Dans le cas des reines se nourrissant elles-mêmes, on a toujours attendu la mort naturelle.

La variation de l'attractivité est évaluée ici en fonction du nombre d'ouvrièrestest attirées par les cadavres des reines.

Les reines introduites parmi les ouvrières sont observées pendant 10 mn. On note toutes les minutes, le nombre d'ouvrières qui se fixent près des cadavres.

- r<sup>o</sup> Reines élevées absolument seules. a. Des nymphes de reines sorties prématurément de leur alvéole n'intéressent absolument pas les ouvrières à qui elles sont offertes.
- b. Des reines qui viennent de naître sont toujours délaissées par les ouvrières-test.
- c. Des reines âgées de quelques heures n'attirent pas plus que des reines qui viennent d'éclore.
  - d. Des reines de 1 à 2 jours demeurent inattractives.

Sur l'ensemble des reines que nous avons examinées, l'attractivité ne commence à se manifester, pour certaines reines, qu'à partir du troisième jour de leur vie. Elle est plus nette pour des reines plus vieilles, mais il arrive que pour des reines âgées de 7 à 8 jours par exemple, plus de la moitié des reines examinées demeurent encore inattractives. Dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire pour des reines élevées absolument seules, il y a peu de reines qui vivent au-delà d'une dizaine de jours.

Il semble donc qu'on puisse dire seulement qu'au-delà du deuxième jour

de vie des reines vierges, l'attractivité peut apparaître chez les reines, mais pas chez toutes. Plus les reines sont âgées et plus les chances sont

grandes pour que se manifeste la « substance attractive ».

2º Reines élevées en présence d'ouvrières. — a. La substance attractive se manifeste alors au bout de 2 jours pour des reines accompagnées d'une seule Abeille, mais les résultats sont plus nets au bout de 5 à 6 jours. Toutes les reines éprouvées au bout de 10 jours sont attractives. Les résultats sont similaires pour des reines accompagnées de 20 Abeilles.

b. Pour des groupes de 60 et 80 Abeilles, l'attractivité des reines apparaît

au bout de la 24e heure.

c. Pour des groupes de 150 à 200 Abeilles, l'attractivité apparaît un

peu plus tôt.

d. Pour des groupes supérieurs à 200 Abeilles, l'attractivité apparaît au bout de la première heure pour certaines reines et au bout d'une demi-heure pour d'autres.

De ces différentes expériences, il résulte que l'attractivité chez les reines vierges est en relation directe avec le nombre d'ouvrières qui les accompagnent : l'attractivité se développe d'autant plus rapidement qu'elles sont entourées d'un plus grand nombre de nourrices.

Il est probable que dans les conditions normales de remplacement d'une reine dans une colonie, la jeune reine naissante devient rapidement attractive.

Ces résultats confirment dans une certaine mesure notre première hypothèse [Pain (²), (³)] d'une substance dite « de fécondité » distribuée par les ouvrières à leur reine. Il est possible, mais pas encore certain, que cette substance soit la même que celle favorisant l'apparition de la substance attractive royale.

D'autre part, l'apparition de la substance attractive chez des reines n'ayant jamais été au contact d'ouvrières, nous fait supposer que celle-ci doit exister à l'état latent chez les reines naissantes, et que, peut-être, sa formation remonte aux tous premiers stades larvaires. Dans ce cas, les nourrices ne seraient pas étrangères au mécanisme de son apparition. La présence des ouvrières accélérerait mais ne déterminerait pas l'apparition de la « substance attractive » chez les adultes.

<sup>(&#</sup>x27;) J. PAIN, Ins. Soc., 1, 1955, p. 35-43.

<sup>(2)</sup> J. PAIN, Ins. Soc., 1, 1954, p. 59-69.

<sup>(3)</sup> R. Chauvin et J. Pain, Experientia.

ENDOCRINOLOGIE. — Détermination de la période de sensibilité maximale de l'endomètre à la décidualisation au moyen de déciduomes provoqués par un traitement empruntant la voie vasculaire. Note de MM. Peretz Freeman Kraicer et Moses Chain Shelesnyak, présentée par M. Robert Courrier.

Chez la Ratte, le déciduome peut être provoqué par un traumatisme utérin aux jours 3, 4 ou 5 d'une pseudo-gestation. Par la voie péritonéale, la pyrathiazine peut déterminer une forte réaction déciduale à condition que l'injection soit faite à un certain moment du jour 4. Cette brève période de sensibilité maximale serait celle où le blastocyste impressionnerait l'endomètre; elle résulterait d'une décharge d'œstrogène.

Le déciduome de Læb (¹) représente un moyen efficace d'aborder l'étude de la nidation chez la Ratte (²). Il a permis de montrer qu'en intervenant de façon spécifique dans l'apparition de la réaction déciduale (RDC), l'histamine joue un rôle dans le mécanisme de l'ovoimplantation (²), (³), (⁴), (⁵), (⁶). S'appuyant sur ce fait, Kraicer et Shelesnyak (⁷) ont pu obtenir des déciduomes par un procédé « physiologique », éliminant toute intervention chirurgicale : au moyen d'une seule injection intrapéritonéale d'un puissant libérateur d'histamine (˚), on provoque une décidualisation massive de l'utérus, sensibilisé par une préparation hormonale suffisante. Dans la présente Note, ce procédé a été utilisé aux fins de préciser l'évolution dans le temps de la sensibilité de l'endomètre à la décidualisation chez la Ratte pseudogestante. Cette étude chronologique apporte des éclaircissements sur le mécanisme de l'ovo-implantation en indiquant à quel moment de la progestation l'œuf doit agir sur l'endomètre pour y provoquer la formation d'une réaction nidatrice.

Méthodes. — 167 rattes adultes, pesant de 170 à 200 g, sont mises en pseudo-gestation par stimulation électrique du col utérin (°). La réaction déciduale est obtenue soit par traumatisme (écrasement transversal de la corne en trois points à l'aide d'une fine pince hémostatique), soit par voie générale (systémique) au moyen d'une injection intrapéritonéale unique de 20 mg de chlorhydrate de pyrathiazine : N-(β-1-pyrrolidyl-éthyl)-phénothiazine.

- La série I comprend trois groupes de 8 femelles dont les utérus ont subi l'écrasement aux jours 3, 4 ou 5 de la pseudo-gestation. Le jour 1 est celui où des leucocytes apparaissent dans le frottis vaginal.
- La série II comprend sept groupes de femelles traitées par la voie générale aux jours : 2 1/2 (9 animaux), 3 (10 animaux), 3 1/2 (8 animaux), 4 (10 animaux), 4 1/2 (10 animaux), 5 (10 animaux) et 6 (10 animaux).
- La série III comprend dix groupes de 8 femelles (sauf le groupe de 0 h qui n'en compte que 6) traitées par voie générale au jour 4 de la

pseudo-gestation. Le premier groupe est injecté à o h, le deuxième à 2 h, et ainsi de suite de 2 h en 2 h jusqu'au dernier groupe injecté à 18 h.

96 h après la stimulation, locale ou générale, les utérus sont prélevés, nettoyés, et l'on attribue à chaque corne la note suivante : absence de RDC = 0; RDC sur moins de 1/4 de la corne = 1; RDC sur la moitié de la corne = 2; RDC sur presque toute la corne = 3; RDC généralisée = 4. Dans chacun des groupes, on calcule le coefficient de décidualisation (DCR score) en divisant la somme des notes obtenues par le nombre de cornes.

RÉSULTATS. — Série I. — Écrasement de la corne utérine :

Jour de l'intervention	3.	4.	5.
Coefficient RDC	1,8	3,4	1, 2

Série II. — Irritation de la corne par voie générale (pyrathiazine)

Série III. — Irritation de la corne par voie générale (pyrathiazine) réalisée pendant le jour 4, de 0 h à 18 h.

```
Heure de l'injection ...... 0. 2. 4. 6. 8. 10. 12. 14. 16. 18. Coefficient RDC . . . . . 1,6 1,6 2,9 2 5 1,4 2,9 1,9 1,9 0,5 0,6
```

Discussion. — L'utilisation du déciduome artificiel pour étudier la nidation de l'œuf se justifie par la similitude frappante de la réaction déciduale artificielle et de la réaction déciduale déterminée par le blastocyste. Parmi les problèmes non résolus que pose la nidation, figure celui de son déroulement chronologique. Les études morphologiques ont montré chez quelques espèces que l'invasion de l'endomètre par le blastocyste est contemporaine de la réaction déciduale, et qu'elle peut même la précéder; mais chez le Rat l'examen histologique nous permet de penser que la décidualisation débute avant que le contact entre le blastocyste et la muqueuse utérine devienne évident. La différence entre les résultats obtenus par la traumatisation de l'endomètre efficace aux jours 3, 4 et 5, et ceux obtenus par l'injection de pyrathiazine (voie générale), efficace pendant une partie seulement du jour 4, peut s'expliquer par le fait que les troubles métaboliques secondaires au traumatisme modifient un équilibre hormonal très délicat au niveau de l'endomètre. L'induction de la réaction déciduale par la voie générale (systémique) est sans doute plus physiologique et plus étroitement tributaire du conditionnement endocrinien de l'endomètre que celle survenant après le traumatisme. Nous signalons que la réaction déciduale obtenue par le traumatisme est plus étendue au jour 4 qu'aux jours 3 ou 5. Ces faits expliquent pourquoi il fut impossible, à d'autres (10) et à nous-mêmes, de démontrer que la réaction déciduale après traumatisme nécessite que celui-ci ait lieu à une date précise,

Nous estimons que la mise en évidence de la brièveté de la période durant laquelle sont réalisées les conditions optimales pour la décidualisation contribue à la compréhension du mécanisme de l'ovoimplantation normale. Admettons que le temps de latence de la réaction déciduale soit de 24 à 36 h (11). C'est au jour 4 de la pseudo-gestation, entre 2 et 12 h, que se situe le moment le plus favorable à l'induction de cette réaction. Cette période correspond à une gestation de 105 h environ (dans notre élevage, les accouplements ont lieu le jour de l'æstrus, entre 18 et 24 h). On doit donc s'attendre à trouver la réaction déciduale dans la zone d'implantation entre la 130 et la 140e heure de la gestation. Or c'est bien à ce moment que nous l'avons observée (inédit). Il apparaît alors que chez le Rat, le blastocyste déclenche la réaction utérine bien avant que celle-ci soit morphologiquement visible. Nous pensons que cette brève période de sensibilité de l'endomètre est la conséquence d'une décharge d'æstrogène (6), (7), et que cet œstrogène est une condition indispensable à la décidualisation de l'endomètre progestatif. Le rôle précis de l'histamine libérée par l'æstrogène (12), (13) reste à élucider (14).

- (1) L. LŒB, Zbl. allg. Path., 18, 1907, p. 563.
- (2) M. C. Shelesnyak, Rec. Prog. Hormone Res., 13, 1957, p. 269.
- (3) M. C. Shelesnyak, Bull. Soc. R. B. G. O., 27, 1957, p. 521.
- (4) M. C. Shelesnyak, Mem. Soc. Endocrinol., 6, 1959, p. 84.
- (5) T. H. JOHNSON et M. C. SHELESNYAK, J. Endocrinol., 17, 1958, p. XXI.
- (6) M. C. Shelesnyak, *Proc. VIth Int. Conf. Planned Parenthood*, 1959, New Delhi (sous presse).
  - (7) P. F. Kraicer et M. C. Shelesnyak, J. Endocrinol., 17, 1958, p. 324.
  - (8) M. C. Shelesnyak et P. F. Kraicer, Comptes rendus, 248, 1959, p. 2126.
  - (9) M. C. Shelesnyak, Anat. Rec., 49, 1931, p. 179.
  - (10) V. Defeo, Anat. Rec., 130, 1958, p. 292, abstr.
  - (11) L. Sachs et M. C. Shelesnyak, J. Endrocrinol., 12, 1954, p. 146.
  - (12) M. C. Shelesnyak, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 100, 1959, p. 380.
  - (13) E. SPAZIANI et C. SZEGO, Endocrinology, 63, 1958, p. 669.
- (15) Recherches poursuivies avec l'aide du « Population Council » de New York, et avec la collaboration technique de M. Joseph Shalom. La pyrathiazine a été fournie par le Docteur H. F. Wailman (pyrrolazote).

(Endocrine and Reproduction Physiology Section, Department of experimental Biology, Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israël.) ENDOCRINOLOGIE. — Retard de la nidation de l'œuf chez la Ratte à l'aide de la chlorpromazine; action de l'æstrogène. Note de M. Alexandre Psychoyos, présentée par M. Robert Courrier.

Les « tranquilliseurs » du type de la chlorpromazine ou de la réserpine, tout en inhibant la libération de l'hormone hypophysaire de lutéinisation (L. H.), semblent capables de provoquer une libération accrue de prolactine lutéotrophe (¹).

On sait que l'hypophyse, éloignée de l'influence hypothalamique, présente une hyperactivité lutéotrophe tout en perdant sa capacité de libérer de l'hormone de lutéinisation (2). On pourrait alors supposer que ces substances provoquent la même dissociation grâce à une déconnection fonctionnelle entre hypothalamus et hypophyse.

			Tableau Laparat	I. tomie du 8°	Laparatomie du 16º jour.			
Traitement. Chlorpromazine			Nombre d'animaux présentant	Nombre total	Nombre d'animaux sans	Nombre d'animaux présentant	Nombre	
par 100 g de poids corporel.	OEstradiol 0,1 μg.	Nombre d'animaux.	des nidations.	des nidations.	nidations le 8º jour.	des nidations (*).	des	
3 mg par jour pendant 5 jours	0	5	5	34	О		-	
4 mg par jour pendant 5 jours	0	16	4	27	I 2	7	30	
Id.	le 3º jour	5	4	9	1	0		
Id.	le 3° et 4° jour	5	5	32	0		-	
4 mg par jour pendant 7 jours	0	9	2	12	7	3	11	
5 mg par jour pendant 5 jours	0	13	3	14	. 10	4	19	
Id.	le 3° et 4° jour	7	7	45	0		-	
5 mg par jour pendant 7 jours	0	2	0	Mon	2 .	2	7	
4 mg par jour pendant 5 jours	le 3° jour	♀n°1453	-	3	#top	-	7	

<sup>(\*)</sup> Animaux sans nidation au 8° jour.

I ABLEA	.u 11 (gene	ral).		
Substances administrées.	N 1/A.	( % ).	N 2/B.	Jour de parturition.
Chlorpromazine		3τ	16/31	23-30e
» + OEstradiol	16/17	94	0/1	23-2/c

N 1/A, nombre d'animaux ayant nidé le 8° jour par rapport au nombre total d'animaux par groupe. N 2/B, nombre d'animaux sans nidation au 8° jour, ayant nidé au 16° jour par rapport au nombre d'animaux sans nidation au 8° jour.

La conséquence de cette dissociation est, d'une part, la présence de progestérone à des taux suffisants pour l'obtention des déciduomes traumatiques chez le Rat, et, d'autre part, l'absence d'œstrogène qui se révèle par l'étude histologique de l'épithélium vaginal (³). L'état hormonal des animaux traités par les « tranquilliseurs » paraît être analogue à celui de la lactation (³). Dans ces conditions, il est normal de se demander, en

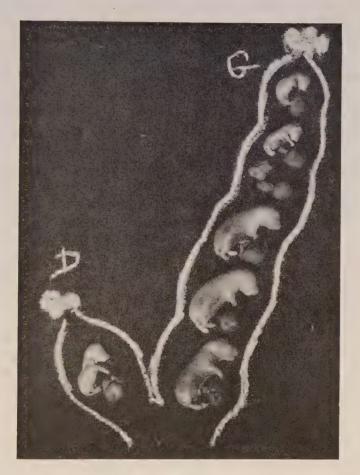


Fig. 1.

songeant au développement de la glande mammaire, à l'obtention des déciduomes, ainsi qu'à la structure vaginale, si les « tranquilliseurs » ne sont pas capables de provoquer des retards de nidation, comme c'est le cas chez certaines espèces pendant la période d'allaitement.

Des Rattes Wistar de 180 ± 20 g, sont mises aux mâles le soir, et le lendemain matin on examine leurs frottis vaginaux pour rechercher les spermatozoïdes. On considère le jour de la présence de ceux-ci comme le premier de la gestation. La chlorpromazine (Largactil) est administrée par voie sous-cutanée à partir du 2<sup>e</sup> jour, pendant un temps variable et avec des doses différentes.

Certains animaux reçoivent, en plus de la chlorpromazine, o,1 µg d'æstradiol en une seule injection le 2º ou le 3º et le 4º jour de la gestation.

Une première laparatomie est faite le 8e jour et une deuxième le 16e jour. Les résultats obtenus sont réunis dans les tableaux I et II.

Chambon (\*), en étudiant l'influence nocive de la chlorpromazine sur l'ovoimplantation, avait signalé quelques cas de retards de nidation chez la Ratte. Il ressort de nos propres expériences que la chlorpromazine est capable de donner de tels retards dont l'importance semble être en fonction des doses injectées et de la durée du traitement. Nous voyons que l'adjonction de faibles doses d'æstradiol empêche l'apparition de ce retard.

Nous avons mis à part le cas de la Ratte nº 1 453. Le 8e jour, cette Ratte ne présente que trois nidations sur la corne gauche. Le 16e jour, on constate trois nouvelles nidations sur la même corne et une autre, d'un âge plus avancé, sur la corne droite. En sacrifiant l'animal le 23e jour, on découvre dans la corne gauche : trois fœtus vivants à terme de 5,390 ± 0,2 g, trois autres, dont deux vivants, de 1,05 g et, dans la corne droite, un fœtus vivant, de 2,030 g. Cette différence chronologique de trois nidations est importante à signaler au point de vue de la physiologie utérine (voir fig. 1).

Chez la Ratte allaitante, Canivenc et Mayer (\*) ont obtenu des nidations précoces, par l'instillation in situ de progestérone. Toutefois, pour certains auteurs, le retard de nidation qui s'observe pendant la lactation est dû à une carence œstrogénique (\*), (\*), (\*). Il en est de même, semble-t-il, des animaux traités à la chlorpromazine dont la fonction lutéale ressemble à celle des femelles en période de lactation.

Conclusion. — La chlorpromazine peut provoquer une pseudogestation chez la Ratte cyclique par libération de prolactine lutéotrophe; elle est capable aussi de provoquer des retards de nidation chez la Ratte gestante. Cette dernière action de la chlorpromazine pourrait être concomitante d'une carence æstrogénique. L'administration de faibles doses d'æstradiol s'oppose à l'apparition de ces retards d'ovoimplantation (°).

(1) A. Psychoyos, C. R. Soc. Biol., 152, no 6, 1958, p. 918.

- (2) Pour la bibliographie voir L. Desclin, Ann. Endocrinol., 19, 1958, p. 1225; J. W. Everett, Endocrinology, 58, 1956, p. 786.
  - (3) G. Mayer, J. M. Meunier et J. Rouault, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 524. (4) Y. Chambon, *Bull. Acad. N. Médec.*, 142, nos 9-10, 1958, p. 243.

(5) R. CANIVENC et G. MAYER, Ann. Endocrinol., 16, 1955, p. 1.

(6) F. Morel (cité par R. Courrier), Vitam. and Horm., 8, 1950, p. 179.

(7) W. K. Whitten, J. Endocrinol., (G. B.), 16, no 4, 1958, p. 435.

(8) S. Bloch, Experientia, 12, 1958, p. 447.

(9) Chez des animaux traités par la chlorpromazine et porteurs d'un déciduome traumatique, les nidations se sont produites en temps normal.

(Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France.)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — Sur le système de répression assurant l'immunité chez les bactéries lysogènes. Note de MM. François Jacob et Allan Campbell, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude des zygotes formés dans les croisements entre bactéries lysogènes et non lysogènes et celle d'un mutant non inductible du phage  $\lambda$ , suggèrent que l'immunité des bactéries lysogènes est liée à la formation d'un répresseur cytoplasmique spécifique, dont la synthèse est génétiquement déterminée par le phage.

Chez une bactérie lysogène, les fonctions permettant la production de particules infectieuses ne paraissent être exprimées ni chez le prophage, ni dans le matériel génétique des phages homologues introduits par infection : c'est l'immunité. Le chromosome d'un phage tempéré peut schématiquement être divisé en deux régions: L'une, formée de la majeure partie du chromosome, comprend les déterminants nécessaires à la reproduction végétative. L'autre (région C) ne comprend qu'un petit nombre de loci régissant la lysogénisation et la reproduction comme prophage (¹). L'un de ces loci  $(C_4)$  paraît gouverner une réaction essentielle de la lysogénisation, la spécificité de l'immunité, voire la localisation du prophage sur le chromosome bactérien (²).

Pour analyser l'expression de l'immunité, nous avons étudié le phénotype des zygotes formés au cours de croisements réciproques entre bactéries lysogènes  $(\lambda)^+$  et non lysogènes  $(\lambda)^-$ . Dans le croisement  $\mathfrak{S}(\lambda)^+ \times \mathfrak{P}(\lambda)^-$ , la formation d'hétérozygotes  $(\lambda)^+/(\lambda)^-$  dans le cytoplasme des bactéries  $\mathfrak{P}$  non immunes entraı̂ne la multiplication végétative du phage (induction zygotique) (3). Dans le croisement inverse  $\mathfrak{S}(\lambda)^- \times \mathfrak{P}(\lambda)^+$ , il n'y a pas multiplication végétative du phage et les hétérozygotes  $(\lambda)^+/(\lambda)^-$ , formés dans le cytoplasme des bactéries  $\mathfrak{P}$  immunes, sont immuns à l'égard des phages  $\lambda$  surinfectants. Comme seul le matériel génétique est transféré au cours de la conjugaison, la dissymétrie de ces résultats montre que l'immunité est exprimée par la présence d'un élément cytoplasmique.

C'est ce que confirme l'étude d'un mutant non inductible  $(ind^-)$  du phage  $\lambda$ . La phase végétative du phage  $\lambda$  sauvage  $(ind^+)$  est induite par exposition des bactéries lysogènes à la lumière ultraviolette (U. V.). Parmi des Escherichia coli K 12( $\lambda$ ) sauvages ayant survécu à une forte dose d'U. V., un clone a été isolé dans lequel la production spontanée de phage est environ 10 000 fois moindre que dans une population sauvage. L'irradiation n'augmente pas la production de phage et la sensibilité des bactéries aux U. V. est comparable à celle des bactéries non lysogènes. Les caractéristiques du phage  $\lambda$  ind $^-$  (sensibilité aux U. V., période latente, rendement moyen, taux de lysogénisation) sont analogues à celles du type sauvage, mais aucun des clones lysogènes obtenus par infection de bactéries sensibles n'est inductible par U. V. C'est donc une propriété du

phage qui est affectée par la mutation. Celle-ci ne modifie ni la localisation du prophage sur le chromosome bactérien, ni, fait important, l'induction zygotique du prophage dans les croisements  $\circlearrowleft(\lambda ind^-)^+ \times \circlearrowleft(\lambda)^-$ .

Le caractère  $ind^-$  est dominant car les doubles lysogènes ( $\lambda$   $ind^-$ ) ( $\lambda$   $ind^+$ ) ne sont pas induits par l'U. V. Chez les bactéries lysogènes inductibles ( $\lambda$   $ind^+$ ) irradiées, la production de phage et la lyse sont inhibées, si ces bactéries sont infectées par  $\lambda$   $ind^-$ , pendant les 20 mn qui suivent l'irradiation. Une fraction des bactéries irradiées survit alors, qui le plus souvent conserve le prophage original  $\lambda$   $ind^+$ . Il paraît difficile de se représenter l'action inhibitrice du mutant  $ind^-$  autrement que par l'intervention d'un élément cytoplasmique.

L'effet de la mutation  $ind^-$  paraît spécifique et lié à la spécificité de l'immunité. Par croisement entre les deux phages tempérés  $\lambda$  et 434, qui ont une immunité différente, a été obtenu un hybride, 434 hy, dont tout le génome provient de  $\lambda$  à l'exception d'un petit segment de la région C qui provient de 434 et assure à 434 hy l'immunité de 434 (²). Le mutant  $\lambda$   $ind^-$  est sans effet sur 434 hy: d'une part, les doubles lysogènes ( $\lambda$   $ind^-$ ) (434 hy  $ind^+$ ) sont normalement induits par l'U. V.; d'autre part, après irradiation des bactéries lysogènes (434 hy) ou doubles lysogènes ( $\lambda$   $ind^+$ ) (434 hy  $ind^+$ ), l'infection par  $\lambda$   $ind^-$  n'empêche pas la production de phage.

Les résultats des croisements entre phages  $\lambda$   $ind^-$  et  $\lambda$   $ind^+$  différant par d'autres caractères suggèrent que la mutation  $ind^-$  est localisée dans la région  $C_1$  dont on sait le rôle dans la lysogénisation et l'immunité. De plus, l'action inhibitrice du mutant  $ind^-$  sur l'induction des bactéries lysogènes ( $\lambda$   $ind^+$ ) est indépendante de la constitution génétique du phage, à l'exception du caractère  $C_1$ . Les phages de génotype  $ind^-C_1$  ne sont plus inhibiteurs, mais les recombinants  $C_1^+$  formés par croisement entre deux mutants  $ind^-C_{1\Lambda}$  et  $ind^-C_{1B}$  sont inhibiteurs.

L'ensemble de ces observations peut être expliqué si l'on admet que la région C<sub>1</sub> du phage λ détermine la synthèse d'un élément cytoplasmique qui pourrait être, soit une enzyme détruisant un composé formé par les bactéries non lysogènes et spécifiquement nécessaire à la reproduction végétative du phage à, soit plutôt un répresseur inhibant spécifiquement une, ou plusieurs, des réactions précoces nécessaires à la multiplication végétative des phages possédant la région  $C_1$  de  $\lambda$ . Le sort d'une bactérie infectée par à dépendrait de la vitesse respective de deux processus, synthèse du répresseur permettant la lysogénisation, et réactions assurant le déclenchement de la phase végétative. Chez les bactéries lysogènes inductibles, l'irradiation bloquerait la synthèse du répresseur, dont la baisse de niveau rendrait possible l'accomplissement de la réaction inhibée. Ce schéma permet d'expliquer les trois mutations affectant le système régulateur. Les mutants C1 auraient perdu le pouvoir de lysogéniser parce que la synthèse du répresseur serait altérée. Le mutant indne serait plus inductible par l'U. V. parce que la formation du répresseur serait modifiée, en qualité (plus grande stabilité) ou en quantité (synthèse plus abondante). Les mutants virulents inducteurs pourraient se multiplier chez les bactéries lysogènes et surmonter l'immunité par perte de la sensibilité au répresseur.

Nous ignorons la nature et le mode d'action du répresseur. On sait seulement que la chloromycétine favorise la lysogénisation après infection (4) et que dans les croisements  $\mathcal{O}(\lambda)^+ \times \mathcal{Q}(\lambda)^-$ , elle ne perturbe pas le transfert du chromosome bactérien mais empêche l'induction zygotique. Ceci suggère que la synthèse du répresseur pourrait s'effectuer en l'absence de synthèse de protéines.

Quoi qu'il en soit, il semble bien qu'un bactériophage soit tempéré, c'est-à-dire capable de lysogéniser, parce qu'il peut établir un système spécifique de répression, dont le déterminisme rappelle celui observé dans la synthèse des enzymes. On sait, maintenant, qu'à côté des gènes formateurs, déterminant la structure des protéines, il existe des gènes régulateurs, déterminant la synthèse de répresseurs spécifiques qui inhibent les systèmes formateurs de protéines (5). Le cas du phage est remarquable en ce que le génome phagique régit la synthèse d'un système répresseur spécifique, capable de bloquer l'ensemble des fonctions proprement virales (6).

(1) A. D. Kaiser, Virology, 3, 1957, p. 42.

(2) A. D. KAISER et F. JACOB, Virology, 4, 1957, p. 509.

(4) F. JACOB et E. L. WOLLMAN, Ann. Inst. Pasteur, 91, 1956, p. 486.

(1) G. BERTANI, Adv. Virus Res., 5, 1958, p. 151.

- (4) A. PARDEE, F. JACOB et J. MONOD, Comptes rendus, 246, 1958, p. 3125.
- (1) Ce travail a bénéficié d'une subvention du « Jane Coffin Childs Memorial Fund ».

(Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.)

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — Titrage conductimétrique des mélanges d'acides aminés ou de protéines. Note (\*) de M. Jean Loiseleur et M<sup>11e</sup> Liliane Catinot, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'abaissement de la constante diélectrique et l'emploi du titrage en retour augmentent la sensibilité et la précision du titrage conductimétrique. Cette méthode permet de mesurer les équivalents acide et alcalin des mélanges d'acides aminés ou de protéides.

1. La mesure des équivalences acide ou alcaline est, dans le cas général du titrage d'un acide par une base — ou réciproquement —, extrêmement simple avec la méthode conductimétrique de Hitchcock (¹): il suffit de mesurer, à chaque addition de réactif, la résistivité et à figurer les conductivités correspondantes. Les points expérimentaux viennent s'aligner rigoureusement sur deux droites dont le point d'intersection correspond à la neutralité.

Quand le titrage porte sur des ampholytes, l'intervention de l'hydrolyse met la méthode en défaut — et plusieurs aménagements de la technique ont permis de remédier à cet inconvénient. On peut d'abord abaisser la constante diélectrique, en opérant en milieu semi-organique par photométrie (²), (³) — méthode très laborieuse — ou par conductimétrie (⁴) sur les acide aminés. Il a été ensuite proposé une méthode conductimétrique (⁵) par titrage indirect « en retour », méthode très simple qui permet le titrage simultané des deux groupes fonctionnels des acides aminés, mais avec une incertitude de 2 à 8 % (⁶), (⁶).

2. Il est possible de combiner les avantages de ces différentes méthodes, ce qui permet d'augmenter considérablement la précision du titrage. Il suffit pour cela : 1° d'abaisser la constante diélectrique, en opérant en milieu semi-organique; 2° d'effectuer le titrage par la méthode indirecte « en retour ».

Pour titrer l'équivalence acide, 10 ml de la solution à titrer sont additionnés de 25 ml du mélange organique (108 ml de glycol, 52 ml d'alcool absolu et 40 ml d'eau). On ajoute 0,5 ml de soude normale, le titrage s'effectuant, en retour, avec HCl N/5.

Pour le titrage alcalin par NaOH N/5, le milieu organique est constitué par le mélange de 68 ml de glycol et de 132 ml d'eau. On ajoute, à 10 ml de la solution protéinique, 30 ml de la solution de glycol et 0,5 ml de HCl N.

La méthode conductimétrique devient alors extrêmement précise. Pour le mélange équimoléculaire de glycocolle, de leucine, d'alanine et de valine, les valeurs du titrage sont les suivantes :

Valeur mesurée.	Théorie.
HCl N/5 2,5 ml	$^{2},5$
Na OH N/5	2,5

La précision reste aussi satisfaisante quand le titrage porte sur des mélanges de protéines, par exemple sur des mélanges de sérum de Lapin et d'ovalbumine.

3. Il aurait été satisfaisant de pouvoir mettre ainsi en évidence la combinaison d'un anticorps avec son antigène, cas d'un sérum (Lapin) anti-ovalbumine, dont 1 ml entraîne la floculation immédiate de 2,5 ml d'une solution d'ovalbumine à 8 % et diluée au 1/300°.

En admettant 180 000 pour le poids moléculaire de la globuline-anticorps et 35 000 pour celui de l'ovalbumine et en supposant que la combinaison soit moléculaire, les conditions précédentes montrent que 3,3 mg de la globuline-anticorps se sont combinés à 0,65 mg d'ovalbumine.

Si l'on admet, d'une part, avec Ettisch et Schulze (8) que la molécule de globuline possède 145 groupes dissociés du côté alcalin de son point isoélectrique et que l'ovalbumine en contienne 30, le nombre des groupes dissociés est égal, avant toute combinaison, à

pour la globuline 
$$\frac{145}{180000} \cdot 3, 3.10^{-3} = 2.6.10^{-6}$$
,  
pour l'ovalbumine  $\frac{30}{35000} \cdot 0,65.10^{-3} = 0,55.10^{-6}$ ,

soit au total 3,15.10-6.

Si l'on admet que la combinaison de l'anticorps et de l'antigène s'opère sur deux seulement des groupes dissociés de chacune des molécules, cette combinaison fait subir à la valeur précédente une diminution égale à 0,6.10-6. Le titrage de 1.10-6 équivalent correspondant à 0,005 ml du réactif de titrage, cette variation reste inaccessible à la méthode conductimétrique.

- (\*) Séance du 25 mai 1959.
- (1) J. Gen. Physiol., 6, 1924, p. 201.
- (2) Bull. Soc. Chim. Biol., 10, 1943, p. 351.
- (3) J. Loiseleur et M<sup>11e</sup> M. J. Thillard, Bull. Soc. Biol., 12, 1944, p. 481.
- (1) J. Loiseleur et Mile D. Lesage, Comptes rendus, 218, 1944, p. 969.
- (\*) Comptes rendus, 221, 1945, p. 136.
- (6) Comptes rendus, 240, 1955, p. 183.
- (7) J. Loiseleur et Mile L. Catinot, Comptes rendus, 240, 1955, p. 817.
- (8) Bioch. Z., 265, 1933, p. 370.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Étude chronaximétrique des effets inhibiteurs qu'exercent l'adénine et la guanine sur quelques substances cancérigènes. Note de MM. RAOUL LECOQ, PAUL CHAUCHARD et M<sup>me</sup> HENRIETTE MAZOUÉ, présentée par M. René Fabre.

La méthode des injections décalées ayant montré l'antagonisme nerveux des substances cancérigènes et antimitotiques, il convenait d'étudier le comportement de quelques autres substances (spécialement l'adénine et la guanine) capables d'exercer une même action inhibitrice et de rechercher si ces substances adjointes aux antimitotiques n'entravent pas leur action neutralisante sur les substances cancérigènes.

Dans une précédente Note, nous avons établi que les substances cancérigènes et les substances antimitotiques (cinq des premières et quatre des secondes étant utilisées) exercent entre elles une action inhibitrice sur les effets nerveux de chacune d'elles, paraissant liée à une action spécifique de ces substances (¹). Sachant, d'autre part, qu'en clinique l'adénine (vitamine B₄) est fréquemment associée aux substances antimitotiques pour prévenir ou ramener à la normale les troubles sanguins agranulocytiques dus à l'emploi prolongé des dites substances (²), nous nous sommes proposés de rechercher, sur le Rat blanc et par la méthode chronaximétrique, le rôle que peut exercer l'adénine et une purine très proche, la guanine, sur l'action des substances cancérigènes sur les nerfs extenseurs et fléchisseurs des orteils et sur l'effet inhibiteur qu'exercent les antimitotiques vis-à-vis de ceux-ci.

Dans une première série de recherches nous avons pratiqué des injections décalées (intrapéritonéales ou sous-cutanées) opposant les cinq cancérigènes et les quatre antimitotiques précédemment utilisés à l'adénine et la guanine. Quel que soit l'ordre dans lequel sont injectées les substances, nous avons constaté l'action chronaximétrique inhibitrice qu'exercent entre elles quatre sur cinq des substances cancérigènes (le dibenzanthracène injecté à la dose de 0,5 mg, le méthylcholanthrène, l'aminoazotoluène et le diméthylaminoazobenzène à la dose de 1 mg) et l'adénine (injectée à raison de 1 mg). Seul, le benzopyrène fait exception; la réponse chronaximétrique subsiste, que l'injection de benzopyrène (1 mg) soit faite avant ou après l'injection d'adénine. A l'inverse, les effets nerveux de l'injection de 0,5 mg de guanine sont neutralisés par le benzopyrène et vice versa; aucune interréaction ne s'observe entre la guanine et les autres cancérigènes.

Aux mêmes doses, adénine et guanine n'entravent aucunement les perturbations chronaxiques dues à l'injection de cholestérol (5 mg), ou d'un des quatre antimitotiques précédemment étudiés; aminoptérine (0,1 mg), éthylène-imine-quinone ou E 39 (0,05 mg), chlorhydrate de méthyl-bischloréthylamine (0,2 mg) ou désacétylméthylcolchicine (0,1 mg).

Cette action curieuse et complémentaire de l'adénine et de la guanine dans la neutralisation des effets nerveux aigus des cancérigènes nous a conduits à chercher si la même action se retrouve sur les effets nerveux chroniques des mêmes substances. Prenant comme élément de comparaison l'injection d'éthylène-imine-quinone ou E 39, faite à raison de 0,05 mg et dès que les troubles chronaxiques sont instaurés par l'injection quotidienne des cinq cancérigènes, nous avons pu ainsi constater que l'inhibition des chronaxies nerveuses est régulièrement obtenue, en 3 à 5 jours, bien que soit poursuivie l'injection des cancérigènes. Des résultats analogues furent observés en 6 à 8 jours avec la guanine, dans le cas du benzopyrène, et en 2 à 6 jours lorsque l'adénine est opposée à l'action des quatre autres cancérigènes; dans tous les autres cas les effets chroniques subsistaient. On retrouve donc, dans la neutralisation des manifestations chroniques, la même action complémentaire qu'exercent vis-à-vis des effets aigus l'adénine et la guanine. Si les deux techniques d'investigation sont de même valeur, la première est beaucoup plus rapide.

Utilisant la méthode des injections décalées, nous avons également pu observer que l'acide désoxyribonucléique (dont Huant a établi l'action antitoxique exercée sur le benzopyrène et le méthylcholanthrène), le coenzyme A (dont Perrault et coll. ont montré l'action protectrice hépatique vis-à-vis du diméthylaminoazobenzène) et le cytochrome C (dont on connaît le rôle dans la synthèse des acides nucléiques), utilisés en doses suffisantes permettent, comme les antimitotiques déjà étudiés, la neutralisation des effets nerveux des cinq cancérigènes.

Étant donné que l'adénine et la guanine peuvent se trouver associées à l'utilisation en clinique de certains antimitotiques, nous nous sommes proposé, dans une seconde série de recherches, de savoir si de telles associations s'opposent à l'action inhibitrice qu'exerce, prise comme exemple, l'éthylène-imine-quinone sur les effets nerveux du benzopyrène. Conjointement, nous avons étudié le retentissement que peuvent avoir dans les mêmes conditions diverses vitamines du groupe B, la cocarboxylase, le coenzyme A et le cytochrome C. L'inhibition des effets nerveux des cancérigènes après injection préalable d'éthylène-imine-quinone (E 39) n'est perturbée ni par adjonction d'adénine ou de guanine, ni par addition de coenzyme A ou de cytochrome C, ce qui est en faveur d'un emploi thérapeutique simultané de ces substances. Par contre, la présence de thiamine, de riboflavine, de nicotinamide, d'acide pantothénique, de pyridoxine ou de cocarboxylase ne permet plus la neutralisation des effets nerveux du benzopyrène par l'éthylène-imine-quinone.

Dans les mêmes conditions, l'adénine et la guanine injectées ensemble et en même temps que l'aminoptérine, le chlorhydrate de méthyl-bischloréthylamine ou la désacétylcolchicine n'empêchent pas ces substances d'inhiber les perturbations chronaxiques produites par l'injection de benzopyrène.

Conclusions. — La méthode des injections décalées permet de mettre en évidence l'inhibition des perturbations chronaxiques du dibenzanthracène, du méthylcholanthrène, de l'aminoazotoluène et du diméthylaminoazobenzène, par l'adénine, et l'inhibition des effets nerveux du benzopyrène, par la guanine. Des résultats identiques s'observent dans l'inhibition des effets chroniques des mêmes cancérigènes. Cette action élective complémentaire de l'adénine et de la guanine est à rapprocher de la neutralisation des effets nerveux des cinq cancérigènes précités par l'aminoptérine, l'éthylène-imine-quinone, le chlorhydrate de méthyl-bis-chloréthylamine et la désacétylméthylcolchicine. Une action générale analogue est obtenue avec des doses suffisantes d'acide désoxyribonucléique, de coenzyme A et de cytochrome C.

L'adénine ou la guanine associées à l'éthylène-imine-quinone n'entravent pas l'inhibition par cette substance des effets nerveux du benzopyrène. Le coenzyme A et le cytochrome C ne gênent pas davantage cette action. Mais, la thiamine, la riboflavine, la nicotinamide, l'acide pantothénique, la pyridoxine et la cocarboxylase l'empêchent de se manifester. L'adénine et la guanine, associées à l'aminoptérine, le chlorhydrate de méthyl-bischloréthylamine ou la désacétylméthylcolchicine, ne s'opposent pas à la neutralisation chronaximétrique par ces substances des effets du benzopyrène.

(1) Comptes rendus, 248, 1959, p. 472.

(Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye, Service Laboratoire et École des Hautes-Études, Laboratoire de Neurophysiologie de l'Excitabilité.)

<sup>(2)</sup> M. ZARA, Presse médicale, 65, 1957, p. 143; R. LECOQ. Bull. Acad. nat. Méd., 38, 1957, p. 78; M. ZARA et GILBERT-DREYFUS, Sem. méd. Hôp. Paris, 34, 1958, p. 33.

PHARMACODYNAMIE. — Activité analgésique expérimentale de la lévomépromazine. Note de M<sup>mes</sup> Simone Courvoisier et Odette Leau, présentée par M. Marcel Delépine.

Confirmation expérimentale, à l'aide de diverses techniques, de l'activité analgésique observée en clinique avec la lévomépromazine.

La lévomépromazine (7044 R. P.) ou méthoxy-3 (méthyl-2' diméthyl-amino-3' propyl)-10 phénothiazine lévogyre, dont nous avons précédemment étudié les propriétés pharmacologiques générales (¹) a trouvé, à côté de la chlorpromazine, un vaste champ d'application dans la thérapeutique des maladies mentales. Dès le début de leur expérimentation, les cliniciens se sont aperçus que la lévomépromazine possédait d'excellentes propriétés analgésiques qui ont permis à Sigwald et coll. (²), (³), de traiter avec succès des syndromes douloureux très divers (algies zostériennes, douleurs tabétiques et cancéreuses, névralgies essentielles du trijumeau). Au cours de son emploi en thérapeutique psychiatrique qui porte maintenant sur deux ans, aucun effet de toxicomanie n'a jamais été observé, bien que des doses très diverses aient été administrées pendant des périodes prolongées.

Nous avons repris l'étude de ce produit au laboratoire pour préciser son activité analgésique, sur la Souris, en utilisant des méthodes d'algésimétrie faisant intervenir des stimulus douloureux aussi variés que possible; nous avons fait appel, en les modifiant légèrement, aux techniques suivantes que nous décrirons en détail dans une Publication ultérieure (4):

1º stimulation mécanique : douleur provoquée par pincement du périnée de l'animal (5);

2º stimulation thermique : douleur provoquée par des rayons calorifiques d'une lampe concentrés sur la queue de l'animal (thermalgie par irradiation) (6) ou au niveau des pattes au moyen d'une plaque chauffante sur laquelle repose l'animal (thermalgie par contact) (7);

3º stimulation électrique : douleur provoquée par un courant électrique appliqué au moyen d'une électrode caudale ou rectale (4).

Suivant les cas, nous notons la dose de produit permettant, soit d'obtenir une analgésie de 50 % (dose 50 % efficace ou  $DE_{50}$ ), soit d'obtenir un degré donné d'analgésie sur 50 % des animaux (dose 50 % active ou  $DA_{50}$ ), soit de supporter un stimulus double du stimulus maximum toléré sans réaction par les animaux témoins (dose 200 % efficace ou  $DE_{200}$ ).

Nous avons comparé l'activité de la lévomépromazine, selon qu'elle est administrée par voie orale ou par voie sous-cutanée, à celle d'analgésiques connus tels que la morphine, l'amidone et le pyrrolamidol. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau I:

TABLEAU I.

	Toxic <b>ité.</b> DL <sub>s0</sub> ( mg/kg ).		Techniques d'algésimétrie.									
			Stimulation mécanique — DE <sub>50</sub> (mg/kg).		Stimulation thermique			Stimulation électrique.				
					par irradiation DA <sub>50</sub> (mg/kg).		par contact DE <sub>50</sub> ( mg/kg ).		Électrode caudale DE <sub>200</sub> (mg/kg).		$egin{aligned}  extbf{\'e}lectrode \ &  ext{rectale} \  ext{DE}_{200} \  ext{(mg/kg)}. \end{aligned}$	
Produits.	s. c.	p. o.	s. c.	p. o.	s. c.	p. o.	s.c.	p. o.	s. c.	p. o.	s. c.	p. o.
Lévoméproma-							.,	.,		0	~	
zine	350	400	5,5	15,0	4,0	6,0	2,5	5,0 Sup.	4,0	8,0 Sup.	5,0	Sup.
Morphine	420	610	23,0	120	6,0	19,0	12,0	à 50	27,0	à 50	16,o	à 50
_				Sup.				Sup.		Sup.	5	Sup. à 30;
Amidone	40	67	14,0	à 20	2,5	9,0	12,0	à 40	25, 0	à 40	18,0 (	40 = toxique
Pyrrolamidol	175	175	4,5	25	0,6	12,0	4,5	37	7,5	14,5	$3, \sigma$	25,0

La lévomépromazine apparaît donc comme le produit le plus régulièrement actif par les deux voies d'administration. Par voie orale, surtout, elle se montre plus avantageuse que les trois autres produits examinés parallèlement.

Les résultats de l'étude expérimentale corroborent les observations cliniques concernant la remarquable activité analgésique de la lévo-mépromazine.

- (1) S. Courvoisier et al., C. R. Soc. Biol., 151, 1957, p. 137.
- (2) J. Sigwald et al., Presse Médicale, 64, 1956, p. 2011.
- (4) J. Sigwald et al., Presse Médicale, 67, 1959, p. 344.
- (1) S. Courvoisier, O. Leau et A. Sausse (sous presse).
- (5) E. HESSE, Arch. Exp. Pat. u. Pharm., 158, 1930, p. 233.
- (') F. D'AMOUR et D. SMITH, J. Pharm., 72, 1941, p. 74.
- (7) J. Jacob et al., Arch. int. Pharmacodyn., 90, 1952, p. 301.

PHARMACODYNAMIE. — Étude comparative de la répartition de <sup>45</sup>Ca et <sup>24</sup>Na entre le plasma sanguin et différents organes du Rat (¹). Note de M. **Jean-Claude Stoclet**, transmise par M. René Fabre.

Le cœur et l'utérus, particulièrement sensibles à la privation de calcium se disguent sur le plan biochimique, chez le Rat, par le fait qu'ils sont le siège d'échanges calciques rapides avec le plasma, ces échanges n'étant pas circonscrits aux espaces extracellulaires.

Dans une précédente Note (²), nous avons rapporté les résultats d'expériences réalisées chez le Rat au moyen de <sup>45</sup>Ca et ayant trait à l'étude des échanges de calcium entre le plasma sanguin et divers organes. Ces résultats ont fait apparaître une intensité particulièrement élevée de ces échanges au niveau du tissu cardiaque où le calcium est complètement renouvelé 30 mn après l'injection intrapéritonéale du traceur. Dans ces conditions, nous nous sommes demandé si ce « calcium rapidement échangé » se trouve partiellement ou totalement dans le compartiment extracellulaire. Sachant que le <sup>24</sup>Na se distribue dans les liquides extracellulaires d'une façon pratiquement exclusive (³) nous avons entrepris l'étude comparative de la répartition du <sup>24</sup>Na et du <sup>45</sup>Ca entre le plasma sanguin et quelques organes différemment sensibles à la privation de calcium : le cœur, l'utérus, le muscle strié et l'intestin grêle (<sup>4</sup>).

Avant d'exposer les modalités de nos expériences et leurs résultats, il nous faut définir un certain nombre de termes et préciser le principe de nos calculs :

- 1º Les dosages étant effectués 30 mn après l'injection du traceur, le rapport de la radioactivité spécifique du calcium des divers organes à celle du calcium plasmatique, multiplié par 100, mesure le pourcentage de calcium renouvelé, que nous dénommons pour plus de commodité « calcium rapidement échangé ».
- 2º « L'espace sodium » indique le volume occupé par l'ion sodium dans l'organisme entier et dans les différents tissus prélevés. On l'exprime en volume pour-cent et on le calcule en établissant :
- pour l'organisme entier, le rapport de la radioactivité en <sup>24</sup>Na injectée par 100 g d'animal à la radioactivité en <sup>24</sup>Na retrouvée par millilitre de plasma;
- pour chaque organe, le rapport de la radioactivité par gramme d'organe à la radioactivité retrouvée par millitre de plasma, pour le <sup>24</sup>Na, multiplié par 100.
- 3º « L'espace calcium apparent 3º mn » exprime le volume occupé par l'ion calcium dans l'organisme entier et les différents organes, 3º mn après administration du <sup>45</sup>Ca. Il se calcule en effectuant les quotients des radio-

activités en <sup>45</sup>Ca suivant les mêmes modalités que pour le <sup>24</sup>Na et s'exprime aussi en pour-cent.

4º Le « calcium extracellulaire » mesure la quantité de calcium se trouvant dans les liquides extracellulaires. On le calcule en effectuant le produit de la concentration en calcium dans le plasma par le volume extracellulaire.

A des rats blancs de souche Wistar, pesant 200  $\pm$  5 g, on injecte par voie intrapéritonéale, simultanément ou séparément, 15  $\mu$ C de <sup>45</sup>CaCl<sub>2</sub> (0,02 mg de Ca) et 5  $\mu$ C de <sup>24</sup>NaCl (obtenu à partir de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> irradié), dans 0,5 ml de soluté isotonique de NaCl. 30 mn après l'injection, on prélève le sang et les organes. Pour chaque échantillon, pesé, on mesure immédiatement la radioactivité  $\gamma$  due au <sup>24</sup>Na. Puis on dose le calcium total et détermine au compteur Geiger-Müller la radioactivité  $\beta$  due au <sup>45</sup>Ca, après décroissance du <sup>24</sup>Na.

Nous avons mesuré « l'espace calcium apparent 30 mn » chez 8 rats mâles et 8 femelles, « l'espace sodium » chez 12 femelles.

Les résultats expérimentaux confirment les données de notre première Note (²) et les complètent par l'apport des valeurs trouvées sur l'utérus. De grandes différences apparaissent entre la répartition du ²⁴Na et celle du ⁴⁵Ca. Dans tous les cas, « l'espace calcium apparent 30 mn » est significativement supérieur à « l'espace sodium » (tableau I), ce qui tend à prouver que le calcium n'est pas uniquement localisé dans les liquides extracellulaires.

## TABLEAU I.

« Espace sodium » et « Espace calcium apparent 30 mn » chez le Rat, exprimés en volume pour cent  $\pm$  l'écart type.

	Corps entiers.	Cœur.	Utérus.	Intestin grêle.	Muscle strié.
Espace Na	27,0± 2,0	$25,8 \pm 2,7$	$46,7 \pm 5,2$	$17,2 \pm 4,2$	14,0±1,8
Espace Ca apparent					
30 mn	$86,0 \pm 21,1$	$32,9\pm 9,4$	$99,8 \pm 22,7$	$28,4 \pm 9,0$	$16,3 \pm 3,6$

Le tableau II permet la comparaison entre les quantités de calcium, total, rapidement échangé et extracellulaire de chaque organe.

## TABLEAU II.

Teneur en calcium total, rapidement échangé et extracellulaire du plasma sanguin et de différents organes chez le Rat.

	Calcium total	Calcium rapido	Calcium		
	en méquiv pour 100 g de tissu frais.	en pour-cent du calcium total.	en méquiv pour 100 g de tissu frais.	extracellulaire en méquiv pour 100 g de tissu frais.	
Plasma	0,50	_	_	from	
Cœur	0,19	100	0,10	0,13	
Utérus		100	0,45	0,23	
Intestin grêle	0,38	37	0,14	0,09	
Muscle strié	0,30	33	0,10	0,07	

Cette comparaison amène à faire remarquer que, parmi les organes étudiés, le cœur et l'utérus se distinguent à double titre : par le fait que le cœur est le plus pauvre en calcium et l'utérus le plus riche, et parce que dans ces deux organes, le calcium est totalement échangé 30 mn après l'administration intrapéritonéale du <sup>45</sup>Ca. Cependant, cet échange rapide n'est pas circonscrit à l'espace extracellulaire, comme l'indique la différence entre les taux du « calcium rapidement échangé, » et du « calcium extracellulaire ».

Conclusion. — L'étude comparée de la répartition du \*5Ca et du 24Na après injection intrapéritonéale chez le Rat permet d'établir que le calcium n'est pas uniquement extracellulaire même dans le cœur et l'utérus qui, cependant, l'ont échangé totalement 30 mn après l'injection. Ces deux organes qui, au cours d'études physiologiques, se sont montrés particulièrement sensibles à la privation de calcium (\*) se distinguent également sur le plan biochimique par le fait que les échanges calciques dont ils sont le siège sont particulièrement intenses quoique ceux-ci ne soient pas circonscrits à leurs espaces extracellulaires.

- (¹) Ce travail a été effectué au cours d'un stage au Centre d'Études nucléaires de Saclay.
  - (2) J. C. Stoclet, Comptes rendus, 247, 1958, p. 974.
  - (3) F. MOREL, Helv. Physiol. Acta, 8, 1950, p. 146.
  - (1) G. VALETTE, Y. COHEN et H. HUIDOBRO, J. Physiol., Paris, 50, 1958, p. 549.

(Laboratoire de Pharmacodynamie, Faculté de Pharmacie, Paris.)

BACTÉRIOLOGIE — Sur la production de vitamine B<sub>12</sub> par une souche bactérienne isolée de terre tropicale. Note de M. Jacques Kauffmann, présentée par M. Raoul Combes.

Isolement d'une nouvelle souche bactérienne produisant 11 mg de vitamine  $B_{\scriptscriptstyle 12}$  par litre de milieu de culture.

La production de vitamine B<sub>12</sub> par les microorganismes est mentionnée pour la première fois par Stockstadt en 1948 (1). L'année suivante, la Société Merck aux U. S. A. annonce la production de cette vitamine à l'échelon industriel à partir d'une culture de Streptomyces griseus (2). L'extraction à partir du bouillon de fermentation se révèle nettement plus rentable que celle à partir du foie. Une recherche intensive de nouvelles souches de microorganismes produisant activement de la vitamine B<sub>12</sub> est alors entreprise dans de nombreux laboratoires. Des milliers de souches (champignons, levures, actinomycètes, bactéries) isolées de différents milieux (terre, litière, détritus divers, nodosités de légumineuses) ont été étudiées [(3) à (16)]. La majorité de ces microorganismes synthétisent de la vitamine B<sub>12</sub>, mais en quantité très faible, inférieure à 1 mg de vitamine par litre de milieu de culture. Les microorganismes les plus actifs : Streptomyces olivaceus et Propionibacterium freudenreichii ATCC 6207 ont été trouvés respectivement par Hall, Benjamin, Wiesen et Tsuchiya en 1051 (17) et par Leviton et Hergrove en 1952 (18). Streptomyces o. produit 2 mg de vitamine par litre; Propionibacterium f. 2,5 mg après 144 h de culture. Ce dernier microorganisme est utilisé actuellement dans l'industrie pour la production de la vitamine B<sub>12</sub>.

Poursuivant nos recherches sur la microbiologie des sols tropicaux, nous avons isolé une souche bactérienne, aérobie, mobile, Gram négatif, se présentant sous la forme d'un fin bâtonnet de  $0.5 \times 1~\mu$  environ. Une aération insuffisante du milieu de culture provoque des formes géantes pouvant atteindre 10  $\mu$ . Cette bactérie se caractérise par un très grand pouvoir de synthèse de la vitamine  $B_{12}$ ; 11 mg de vitamine par litre de milieu sont obtenus après 96 h de culture agitée, soit plus de 4 fois le maximum publié jusqu'à ce jour. La majorité de la vitamine se trouve à l'état intracellulaire, elle diffuse dans le milieu par simple chauffage.

Les dosages ont été effectués avec *Escherichia coli* 546 de la collection de l'Institut Pasteur suivant la méthode de Burckolder (<sup>19</sup>) modifiée par Calet et Rérat (<sup>20</sup>). La chromatographie sur papier au butanol (<sup>21</sup>) a révélé que cette teneur de 11 mg est bien due à de la vitamine B<sub>12</sub> vraie.

<sup>(1)</sup> E. L. R. STOKSTAD, J. Lab. Clin. Med., 33, 1948, p. 860.

<sup>(2)</sup> MERCK, Brit. Pat., no 18.236, 1949.

- (3) E. L. RICKES, Science, 108, 1948, p. 634.
- (4) G. A. EMERSON, Proc. Soc. Exp. Biol., New York, 70, 1949, p. 392.
- (5) H. H. FRICKE, Fed. Proc., 9, 1950, p. 173.
- (6) H. A. NELSON, Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc., 118 th Meeting, 16, 1950.
- (7) E. R. HALBROOK, FAY CORDS, A. R. WINTER et T. S. SUTTON, J. Nutr., 41, no 1, 1950.
- (8) H. H. HALL, Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc., 118th Meeting, 20, 1950.
- (9) W. G. JACKSON, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 337.
- (10) M. O. Burton et A. G. Lochhead, Canad. J. Bot., 29, 1951, no 4.
- (11) H. H. HALL et H. M. TSUCHIYA, U. S. Pat., no 2.561.364, 1951.
- (12) H. H. HALL, Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc., 119th Meeting, 22, 1951.
- (13) M. O. Burton et A. G. Lochhead, Canad. J. Bot., 30, 1952, no 5.
- (11) V. C. VORA, J. Sc. Industr. Res., 15 A, 1956.
- (1-) K. Shete et V. C. Vora, J. Sc. Industr. Res., 15 B, 1956.
- (16) C. F. HINZ, Bact. Proc., A 61, 1957.
- (17) H. H. Hall, J. C. Benjamin, C. F. Wiesen et H. M. Tsuchiya, Abstr., 119th Meeting, Amer. Chem. Soc., 22 A, 1951.
  - (18) A. LEVITON et R. HERGROVE, Industr. Engng. Chem., 44, 1952.
  - (19) R. R. BURKHOLDER, Science, New York, 114, 1951, p. 459.
  - (20) C. CALET et A. RERAT, Ann. Zoo., 111, 1954, p. 247.
  - (21) F. PATTE, Ann. Pharm. Fr., 9, no 1, 1951.

(Office de la Recherche scientifique et technique Outre-mer, Laboratoire de microbiologie du sol.) SÉROLOGIE. — Préparation d'un sérum antichylomicrons spécifique. Note (\*) de MM. Meier Burstein et Jean Samaille, présentée par M. Léon Binet.

En immunisant des lapins par des injections de chylomicrons isolés à partir d'un plasma humain lipémique, on peut préparer un sérum antichylomicrons spécifique. Celui-ci ne précipite pas les  $\beta$ -lipoprotéines. Le sérum anti- $\beta$ -lipoprotéines ne flocule pas les chylomicrons. Les chylomicrons et les lipoprotéines de faible densité de sérum clair sont immunologiquement distincts.

A la suite des travaux sur le sérum anti-β-lipoprotéines spécifique (¹), nous avons immunisé des lapins contre des chylomicrons d'origine humaine. L'activité de l'immunsérum ainsi obtenu a été comparée à celle du sérum anti-lipoprotéines.

A l'état normal, on ne trouve des chylomicrons en quantité importante que dans le plasma post-prandial. Ce sont des particules de faible densité constituées essentiellement de glycérides qui forment un groupe hétérogène. Cette Note concerne les particules qui remontent à la surface après centrifugation à 18 000 t/mn.

Les chylomicrons ont été isolés à partir du plasma frais, fortement lactescent, prélevé en période post-prandiale chez des donneurs normaux (200 ml environ par donneur). Pour éviter de centrifuger à grande vitesse des volumes importants, les chylomicrons ont été floculés au préalable par l'héparine en présence de CaCl<sub>2</sub> (²). La couche de chylomicrons qui surnage à la surface est suspendue après plusieurs lavages dans du NaCl à 9 °/00; après avoir éliminé le CaCl<sub>2</sub> par dialyse, on centrifuge 1 h et demie à 0° C à 18 000 t/mn. La pellicule jaune qui remonte à la surface est lavée, recentrifugée et finalement suspendue dans une solution saline isotonique. On obtient ainsi une émulsion stable qui peut renfermer jusqu'à 70 g de lipides par litre; le rapport lipides/protides est de 1,3 à 2 %. Pour obtenir un immunsérum, nous avons injecté les chylomicrons par voie intraveineuse, à quatre lapins, deux fois par semaine, pendant trois semaines. Chaque lapin a reçu par injection 100 à 150 mg de lipides et 2 à 3 mg de protides. Les lapins ont été saignés quatre jours après la dernière injection.

Les β-lipoprotéines (ou lipoprotéines de faible densité) ont été isolées à partir du sérum prélevé chez des sujets à jeun, après précipitation sélective par le sulfate de dextrane en présence de CaCl<sub>2</sub> (3).

Le sérum anti- $\beta$ -lipoprotéines a été obtenu en épuisant un sérum de lapin antisérum-humain total avec du sérum humain débarrassé des  $\beta$ -lipoprotéines (4).

Immunsérums et chylomicrons. — Lorsqu'on ajoute les chylomicrons à un immunsérum antichylomicrons, on constate d'abord un accroissement progressif de la densité optique du mélange et ensuite une remontée spon-

tanée des chylomicrons. Après centrifugation à 6 000 t/mn on obtient un sérum parfaitement clair à la surface duquel les chylomicrons forment une pellicule bien séparée.

La floculation est plus rapide à 37° qu'à 20°; en présence d'une faible quantité de chylomicrons elle se fait en quelques minutes; avec un taux de chylomicrons plus élevé elle demande 1 ou 2 h. L'immunsérum est actif après dilution au dixième. Le test de l'anneau est positif.

Contrairement au sérum antichylomicrons, le sérum anti- $\beta$ -lipoprotéines ne flocule pas les chylomicrons. Il n'y a ni accroissement d'opacité, ni remontée spontanée de chylomicrons, ni clarification après centrifugation à 6 000 t/mn. Le sérum anti- $\beta$ -lipoprotéines se comporte comme le sérum de lapin témoin non sensibilisé.

Immunsérum antichylomicrons et  $\beta$ -lipoprotéines. — Le sérum antichylomicrons a une activité anti- $\beta$ -lipoprotéines très faible. En ajoutant une petite quantité de  $\beta$ -lipoprotéines on épuise les anticorps anti- $\beta$ -lipoprotéines et l'on obtient un sérum anti-chylomicrons spécifique. L'activité anti- $\beta$  est liée vraisemblablement aux impuretés antigéniques dans l'émulsion injectée.

Épuisement des immunsérums. — Le sérum anti-β-lipoprotéines ne peut pas être épuisé par les chylomicrons et le sérum antichylomicrons ne peut pas être épuisé par les β-lipoprotéines.

Divers auteurs ont étudié le comportement des chylomicrons en présence d'un immunsérum anti-lipoprotéines de faible densité (5), (6). Aucun travail, par contre, ne concerne l'immunisation par les chylomicrons.

- (\*) Séance du 25 mai 1959.
- (1) M. Burstein et J. Oudin, Comptes rendus, 246, 1958, p. 2187.
- (2) M. Burstein et J. Samaille, Comptes rendus, 241, 1955, p. 664.
- (1) M. Burstein, Comptes rendus, 243, 1957, p. 527.
- (i) M. Burstein et J. Samaille, Revue française d'Études cliniques et biologiques, 3, 1958, p. 624.
  - (\*) E. MIDDLETON, Amer. J. Phys., 185, 1956, p. 309.
  - (") G. SANDOR, Comptes rendus, 245, 1957, p. 248.

(Centre National de Transfusion sanguine, Paris.)

PATHOLOGIE GÉNÉRALE. — Toxoplasmose latente et survie d'ultra-virus. Note (\*) de M. Claude Vermeil et M. Jean Lavillaureix, présentée par M. Robert Courrier.

Toxoplasmes pseudokystiques et virus West Nile se maintiennent en association chez la Souris au moins 49 jours : le protiste est facteur de conservation du virus.

L'association protiste-virus provoquée dans l'organisme d'un hôte, peut-elle entraîner un état de symbiose tel que le protiste évoluant en phase chronique soit facteur de survie pour le virus appelé normalement à disparaître de l'hôte en l'absence du protiste?

Au cours d'une première série d'investigations (¹), nous avons recherché si *Toxoplasma gondii* pouvait assurer sous sa forme pseudo-kystique, caractéristique d'une maladie latente, la survie prolongée du virus de la chorio-méningite lymphocytaire (C. M. L.), l'animal utilisé en ce cas était le Lapin, sensible au protiste mais réfractaire au virus, ces deux agents étant inoculés simultanément par voie péritonéale. Par subinoculation à des souris neuves du cerveau des lapins ainsi infectés, nous avons retrouvé *Toxoplasma*, mais sans arriver à récupérer le virus de la C. M. L.

Une autre série de recherches mettant en jeu *Toxoplasma* et un virus rabique fixe, avec la même méthode et le même animal que précédemment (le Lapin est sensible à ces deux agents) ne nous accordait pas plus de succès : nous retrouvions *Toxoplasma* sans pouvoir mettre en évidence l'existence du virus rabique fixe. D'autre part, le virus rabique fixe inoculé à des lapins mis au préalable en toxoplasmose chronique ne « réveillait » pas cette dernière maladie et évoluait pour son propre compte selon la voie d'inoculation choisie.

Ces premiers résultats ne nous permettaient pas de répondre affirmativement à la question que nous nous étions posés. Mais l'hypothèse de Paul (²) (dont nous avions alors connaissance) marquait l'intérêt de ce problème : les toxoplasmes latents interviennent-ils comme facteur de localisation ou de prédisposition des localisations encéphalitiques d'infections virusales ?

Reprenant nos précédentes investigations, nous avons utilisé, dans un essai préliminaire, un lot de six souris qui ont été inoculées chacune, par voie péritonéale et simultanément avec : 500 toxoplasmes d'une souche isolée d'un gondi en Tunisie, 0,25 ml d'une émulsion au 1/1 000e (1250 DL 50) faite à partir de cerveaux de souris infectées de virus West Nile (souche Uganda) (3).

Nous avons cherché à provoquer la formation d'une toxoplasmose latente chez ces animaux en leur inoculant quotidiennement pendant 6 jours 0,05 ml de diméthylsulfanilamidoisoxazol (Gantrisine Roche à 0,40 g/ml),

équilibre plus difficile à réaliser chez la Souris que chez le Lapin :

deux souris sont mortes 6 jours après l'inoculation, ne présentant pas d'autres signes que ceux d'une toxoplasmose, avec une ascite riche en toxoplasmes;

deux autres souris ont présenté une paraplégie 10 jours après l'inoculation : l'une des deux sacrifiée ce 10<sup>e</sup> jour a révélé une ascite riche en toxoplasmes ainsi que la présence du virus dans le cerveau. La deuxième a survécu jusqu'au 17<sup>e</sup> jour de l'inoculation; sacrifiée agonique, il nous était possible, par subinoculation d'un broyat de son cerveau dans le péritoine de souris neuves, de retrouver toxoplasmes et virus West Nile.

Les deux souris survivantes ont été sacrifiées 49 jours après l'inoculation. Par subinoculation de leurs cerveaux, nous avons retrouvé toxoplasmes et virus (le virus présent dans l'ascite et le cerveau des souris subinoculées).

L'obtention de toxoplasmes végétatifs à partir des formes pseudokystiques, au cours des subinoculations, a été accélérée par action de la cortisone.

La présence du virus West Nile a été vérifiée par effet cytopathogène sur les cellules cancéreuses (souche KB), par action pathogène sur la Souris inoculée par voie intracérébrale et par la présence de lésions histologiques spécifiques (³), l'effet pathogène et cytopathogène étant neutralisé par un sérum spécifique anti-West Nile.

Les recherches du virus, au cours de cette expérimentation, ont été pratiquées à partir de matériel congelé à — 25°C, ainsi dépourvu de toxoplasmes vivants. Les souris provenaient d'un élevage exempt de viroses spontanées.

Il y a donc eu, dans ce cas précis d'association toxoplasmes-virus, une survie prolongée du virus West Nile, car sur de nombreuses souris témoins (inoculées du virus seulement), le virus n'a jamais été retrouvé au-delà de trois semaines. Tout semble donc s'être passé comme si les pseudo-kystes de *Toxoplasma gondii* avaient joué le rôle de conservateur du virus West Nile, c'est-à-dire de réservoir de virus « interne », mais sans qu'il soit possible de définir encore la modalité des relations existant entre pseudokystes et ultra-virus.

<sup>(\*)</sup> Séance du 25 mai 1959.

<sup>(1)</sup> C. VERMEIL, Bull. Soc. Path. Exot., 49, 1956, p. 35-39.

<sup>(2)</sup> J. PAUL, Klin. Wochenschr., 32, 1954, p. 485-489.

<sup>(\*)</sup> J. LAVILLAUREIX, C. VERMEIL et A. PETROVIC, Bull. Soc. Path. Exot., 51, 1958, p. 486-489.

CANCÉROLOGIE. — Sur un phénomène d'inhibition au cours de la fixation de certains hydrocarbures aromatiques sur les protéines cellulaires. Note de Mme Pascaline Daudel, M. Giorgio Prodi et Mile Bernadette Chenon, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Une préapplication de 3.4-benzopyrène inhibe très fortement la fixation du 1.2-3.4-dibenzanthracène sur les protéines cellulaires. On examine dans quelle mesure ce fait pourrait permettre de préciser le mécanisme de la cancérisation par les substances chimiques.

Introduction. — La présence, chez un hydrocarbure aromatique, d'une région K apte à réagir par addition, semble favoriser l'apparition du pouvoir cancérogène, tandis que la présence d'une région L réactive paraît, au contraire, s'opposer à l'existence de ce pouvoir oncogène (¹). On sait aussi (²) que certains corps non cancérogènes et dénués de région K (comme le 1.2-3.4-dibenzanthracène) se fixent autant sur les protéines cellulaires que les substances les plus cancérogènes.

Pour interpréter ces faits, on a admis (3) que les hydrocarbures aromatiques doivent pouvoir se fixer aux protéines soit par une région L, soit par une région K, ce dernier mode de liaison étant seul efficace.

Des expériences de Heidelberger et Moldenhauer (4) peuvent être comprises en admettant que corps cancérogènes et corps non cancérogènes ne se fixent pas sur les mêmes régions des protéines. On est ainsi tenté de penser que les régions L et les régions K réagiraient de façons indépendantes sur les protéines cellulaires. S'il en était ainsi, on devrait s'attendre à ce qu'une application préalable de benzopyrène (substance cancérogène ne possédant qu'une région K) ne gêne pas la fixation du 1.2-3.4-dibenzanthracène (corps non cancérogène ne possédant qu'une région L).

Description et résultats des expériences. — Afin de voir s'il en est bien ainsi, nous avons réalisé l'expérience suivante :

Trois groupes de chacun six souris femelles d'environ 6 à 8 mois de la lignée XVII ne de l'Institut du Radium, sont traités comme suit :

Les souris du premier groupe reçoivent 3 fois à 24 h d'intervalle une application, sur une surface de 4 cm² de peau préalablement épilée de la région cervicodorsale, 180 µg de 3.4-benzopyrène non marqué, en solution dans 2/10e de millilitre de benzène spectroscopiquement pur.

Les souris du deuxième groupe reçoivent, dans les mêmes conditions et aux mêmes temps, des applications de 1.2-3.4-dibenzanthracène (préparé par M<sup>IIe</sup> Lavit du laboratoire de M. Buu-Hoï) également inactif, la dose étant pour cet hydrocarbure de 200 µg dissout dans 2/10<sup>e</sup> de millilitre de benzène, par animal.

Enfin les souris du troisième groupe ne subissent aucune application préalable d'hydrocarbure et serviront de témoins.

Rappelons que les animaux sont gardés pendant toute la durée de l'expérience à l'obscurité dans des cages individuelles et reçoivent nourriture et eau ad libitum.

24 h après la dernière application d'hydrocarbure non radioactif, les régions de peau traitées des souris des groupes 1 et 2 sont lavées abondamment avec du benzène afin de les débarrasser de l'hydrocarbure non actif qui subsiste. Les souris du groupe 3 subissent le même traitement afin que leur peau soit dans le même état que celle des autres animaux.

Enfin chaque animal des trois groupes reçoit une application de 200 µg de 1.2-3.4-dibenzanthracène 9 C14 (préparé par le Docteur Evans du Radiochemical Centre d'Amersham) dissout dans 2/10<sup>e</sup> de millilitre de benzène.

24 et 48 h après l'application de l'hydrocarbure radioactif, trois souris de chaque groupe sont sacrifiées par asphyxie à l'éther. La région de peau traitée, débarrassée de l'excès d'hydrocarbure radioactif par lavage par du benzène, est finalement prélevée. La majeure partie de son derme est éliminée en utilisant la technique décrite par Heidelberger (5).

Puis les peaux des trois animaux d'un même groupe sont rassemblées et réduites en petits fragments. Ceux-ci sont placés dans un mortier en porcelaine où on les traite à plusieurs reprises par de l'azote liquide et les broye jusqu'à obtention d'une poudre fine. Dans cet état, la peau est agitée magnétiquement pendant 24 h à une température voisine de 0° C en présence de quelques millilitres d'une solution 0,154 M de chlorure de potassium. Une centrifugation à une accélération de 600 g permet d'obtenir une fraction de protéine soluble et une fraction de protéine insoluble qui sont alors traitées selon une technique déjà décrite (5).

L'activité des deux fractions protéiniques des trois groupes de souris est mesurée à l'aide du compteur cloche. Le tableau donne successivement les rapports des activités spécifiques portées par les protéines solubles (S) et insolubles (I) des souris du premier et du deuxième groupe, aux activités spécifiques des protéines correspondantes provenant des animaux témoins du troisième groupe.

	I er	jour.	2º jour.		
	-				
Nature de la préapplication.	S.	I.	S.	Ι,	
1.2-3.4-dibenzanthracène	54 %	. 78 %	58 %	100 %	
3.4-benzopyrène	22 %	48 %	33 %	69 %	

Chaque valeur donnée dans ce tableau résulte de la moyenne relative à une expérimentation sur six animaux.

Conclusion. — Nous voyons que contrairement à ce que nous attendions, le 3.4-benzopyrène inhibe la fixation du 1.2-3.4-dibenzanthracène radioactif plus que le 1.2-3.4-dibenzanthracène ne peut le faire lui-même.

Il est intéressant de rapprocher ce fait du résultat obtenu par Heidelberger et Moldenhauer (4) montrant, qu'au contraire, le 1.2-3./1-dibenzan-

thracène n'inhibe pratiquement pas la fixation d'un cancérogène comme le 1.2-5.6-dibenzanthracène. On pourrait interpréter ces faits en admettant que la fixation des cancérogènes sur les protéines cellulaires a un effet plus irréversible, plus destructeur, que celle des hydrocarbures non cancérogènes en accord avec les théories (6) qui attribuent aux corps cancérogènes un rôle destructeur de certains éléments régulateurs du mécanisme de la division cellulaire. Mais il reste indispensable de mesurer la généralité de ces résultats en recherchant si, dans la famille des hydrocarbures précités, il se confirme que le pouvoir inhibiteur varie comme le pouvoir cancérogène.

On notera que toutes ces expériences d'inhibition de l'interaction avec les protéines laissent penser que les hydrocarbures ne peuvent se fixer qu'en une série assez limitée de places dans la cellule, en accord avec les hypothèses formulées depuis longtemps pour rendre compte d'un certain antagonisme entre les substances cancérogènes (7).

- (') Voir par exemple : A. et B. Pullman, Cancérisation par les substances chimiques et structures moléculaires, Masson, Paris, 1955.
  - (2) C. Heidelberger et M. Moldenhauer, Cancer Research, 16, 1956, p. 442.
  - (3) O. CHALVET, R. DAUDEL et C. Moser, Cancer Research, 18, 1958, p. 1033.
    (4) C. Heidelberger et M. Moldenhauer, Cancer Research, 16, 1956, p. 446.

(5) W. Wiest et C. Heidelberger, Cancer Research, 13, 1953, p. 246.

- (6) Voir par exemple: E. C. MILLER et J. A. MILLER, Cancer Research, 12, 1952, p. 547.
- (7) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-Hoï, R. DAUDEL et G. RUDALI, C. R. Soc. Biol., 138, 1944, p. 282.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1959.

(Suite).

Extraits de Zeitschrift für physikalische Chemie, 169, 1934: Ueber die Anderung der Reaktionsfähigkeit und Auflösungsgeschwindigkeit des Schwefels bei der Umwandlungstemperatur, von J. Arvid Hedvall, A. Floberg, Pål G. Palsson. — 27, 1934: Ferromagnetische Umwandlung und katalytische Aktivität, von J. Arvid Hedvall, R. Hedin, O. Persson. — 29, 1935: Ueber einen chemisch-elektrischen Curie-Punkt-Effekt, ein Analogon zu dem chemisch-magnetischen, von J. Arvid Hedvall, Rolf W. Pauly. — 29, 1935 : Ueber den Einfluss der ferromagnetischen Umwandlung auf die Katalysierfähigkeit von Nickel in bezug auf die Reaktion 2CO=CO<sub>2</sub>+C, von J. Arvid Hedvall, Folke Sandford. — 30, 1935: Ferromagnetische Umwandlung und katalytische Aktivität. IV. Hydrierung von CO und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> über Nickel und CO<sub>2</sub>-Bildung aus CO über der Heusler-Legierung MnAlCu<sub>2</sub>, von J. Arvid Hedvall, Rune Hedin. 32, 1936: Ueber die Einwirkung von Bestrahlung auf das Adsorptionsvermögen festen Stoffe. I, von J. Arvid Hedvall. — 41, 1938: Magnetische Umwandlung und Katalytische Aktivität. V. Ueber den Verlauf der katalytischen Hydrierung von flüssigen ungesättigten Verbindungen im Gebiet des Curie-Intervalls ferromagnetischer Katalysatoren, von J. Arvid Hedvall, Helge Byström. — 41, 1938 : Magnetische Umwandlung und Katalytische Aktivität. VI. Katalytische Versuche mit MgO. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und verschiedenen Eisen- und Stahlsorten im Gebiet des Verlustes ihrer ferromagnetischen Eigenschaften, von J. Arvid Hedvall, A. Berg. — 196, 1950: Ueber die Belegung von Glasoberflägen mit Schutzfilmen, von J. ARVID HEDVALL, ROBERT JAGITSCH, GILLIS OLSON; 9 fasc. 23 cm.

Reactions between substances in solid state with special regard to systems containing silica, by J. Arvid Hedvall, in Proceedings of the symposium on the chemistry of cements, 1938, t. 42; I fasc. photocopié 21 cm.

The reactivity of solids in theory and in technical application, by J. ARVID HEDVALL, in Proceedings of the international symposium on the reactivity of solids. Gothenburg, 1952; I fasc. 24,5 cm.

Extraits de IVA, 4, 1939: Untersuchungen über die Rolle der Ausbildungsform und Vorbehandlungen bei der Beurteilung der chemischen Aktivität einiger technisch wichtiger Präparate, I, II, von Robert Jagitsch, J. Arvid Hedvall, E. Brazee.

— 1, III, 1940: Ueber den zusammenhang zwischen dem Temperaturinkrement des Emaniervermögens und der Ionenbeweglichkeit in festen Salzen, von Robert Jagitsch.

— 3. IV, 1940: Messungen von Ionenbeweglichkeit in elektronischen Halbleitern mittels der Emaniermethode, von Robert Jagitsch. — 3, 1941: Pulverreaktionen unter 8000 zwischen Kalk und Blei- und Mangansilikaten, von J. Arvid Hedvall. — 1, 1942: Einwirkung von im gewöhnlichen Sinne nicht reagierenden Gasen auf die chemische Aktivität fester Stoffe, von J. Arvid Hedvall. Stockholm; 5 fasc. 25 cm.

Extraits de Kolloid-Zeitschrift, Bd 88, Heft 2, 1939: Reaktionen im festen Zustand, von J. Arvid Hedvall. — Bd 95, Heft 1, 1941: Ueber einen strukturempfindlichen photochemischen Effekt an Schichtgittersubstanzen, von J. Arvid Hedvall, P. Wallgren, S. Månsson. — Bd 104, Heft 2/3, 1943: Ueber den Einfluss der Gasatmosphäre bei der Herstellung pulverförmiger Präparate auf die chemische Aktivität und Oberflächenausbildung derselben, von J. Arvid Hedvall, A. Lundberg. — Bd 94, Heft 1, 1949: Untersuchungen über die Photoaktivität fester Stoffe. IX, von J. Arvid Hedvall, G. Borgström, Günther Cohn. Dresden und Leidzig, Theodor Steinkopff; 4 fasc. 25,5 cm.

Reactions in Solid State between Calcium Oxide and different Preparations of Titanium Dioxide, by J. Arvid Hedvall, Karl Andersson, in Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research no 1010, vol. 38. Tokyo, The Institute of Physical and Chemical Research Komagone, Hongo, 1941; 1 fasc. photocopié 21 cm.

Fehlbau- und Umwandlungserscheinungen in Festkörpen und die Einwirkung auf ihre chemische Aktivität, von J. Arvid Hedvall, in Osterreichische Chemiker Zeitung, 1941, nos 1/2; 1 fasc. photocopié 20,5 cm.

Reactions in the solid state between calcium oxide and dehydrated kaolin, mica, feldspar, sillimanite or mullite, by J. Arvid Hedvall, in Teknisk Tidskrift Kemi, 1941, Heft 1; 1 fasc. photocopié 29 cm.

Influence des gaz dissous non réactifs sur l'activité d'oxydes, par J. Arvid Hedvall, in XXVII<sup>e</sup> Congrès intern. de Chimie industrielle, publié par Industrie chimique belge à Bruxelles; 1 fasc. 27 cm.

La réactivité des corps solides selon leur origine, leur structure et leur traitement, par J. Arvid Hedvall, in Revue des matériaux de construction. Paris, nº 409, 1949; 1 fasc. 30,5 cm.

Ueber die Beschleunigung der thermischen Zersetzung von Gips durch Zusätze, von J. Arvid Hedvall, Nils Aberg, Nils Wiberg, in Wiener Chemiker-Zeitung, nr 1/2, 1943; I fasc. photocopié 19 cm.

Extraits de Chalmers tekniska Högskolas Handlingar, 1942, nr 2: Pulverreaktionen zwischen Kalk und Entwässertem Ton, von J. Arvid Hedvall. — 1942, nr 4: Various types of disturbances in crystal lattices and their influence on chemical reactions and surface activity, by J. Arvid Hedvall. — 1942, nr 9: Orientierende Messungen über die Beeinflussung der magnetischen Suszeptibilität durch Struktur- und Gefügeänderungen, von K. E. Zimens, J. Arvid Hedvall. — 1942, nr 15: Ueber den Reaktionsmechanismus bei Pulverreaktionen, von J. Arvid Hedvall. — 1943, nr 19: Ueber das Problem der Zerstörung antiker Gläser, von J. Arvid Hedvall, Robert Jagitsch. — 1944, nr 30: Ueber die Notwendigkeit die Einwirkung der Gasatmosphäre in Industrieöfen auf das Brenn- und Schmelzgut näher zu kontrollieren, von J. Arvid Hedvall. — 1944, nr 37: Tegelundersökningar. Del I, av Claes Hedin, J. Arvid Hedvall, Bengt Aggeryd. — 1950, nr 100: New uses for swedish minerals other than ores on transforming flotation apatite to phosphate fertilizer, by J. Arvid Hedvall, H.-O. Gernandt, Y. Akesson. — 1952, nr 126: An investigation of the reaction 2CaCO<sub>3</sub>+SiS<sub>3</sub> at high

temperatures, by J. Arvid Hedvall, B. Liljegren. — 1955, n<sup>r</sup> 158: Ueber die thermische Zersetzung von Kalziumsulfat bei niedrigen Temperaturen, von J. Arvid Hedvall, Sven Nordengren, B. Liljegren. — 1959, n<sup>r</sup> 207: On the influence of pre-treatment and transition processes on the adsorption capacity and the reactivity of various types of glass and silica, av J. Arvid Hedvall. Göteborg, Gumperts Förlag; 11 fasc. 25 cm.

Extraits de Acta Chemica Scandinavica, 1950, nº 4 : Die thermische Analyse bei der Untersuchung der kristallographischen Umwandlung des Silbersulfates, von J. Arvid Hedvall, Roland Lindner, Nils Hartler. — 1953, nº 7 : Untersuchungen am System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mit BaO als Zusamittel, von J. Arvid Hedvall, Alf Björkengren, Bengt Råhs; 2 fasc. 24 cm.

The influence of preliminary gas treatment on reactivity of solids especially in the silica and alumina systems, by J. Arvid Hedvall, in Silicates industrials, t. XVI, no 6, 1951; I fasc. 29,5 cm.

Trockensinterung und Obeflächenaktivität, von J. Arvid Hedvall, in Deutschen Keramischen Gesellschaft in Goslar, 1952; 1 fasc. 21 cm.

Extraits des Anales de Edafologia y fisiologia vegetal, Tomo XI, mem. I, 1952; Teoria y aplicaciones tecnicas de la reactividad de las sustancias solidas, for J. Arvid Hedvall, Tomo, num. 11, 1953; La quimica y las rocas el porvenir de las rocas no Metaliferas en la produccio tecnica, for J. Arvid Hedvall. Madrid; 2 fasc. 24 cm.

Reactions with activated Solids, by J. Arvid Hedvall, in Acta polytechnica, t. 163, 1954; I fasc. 25 cm.

Factors influencing the reactivity of solids with particular reference to metals, by J. Arvid Hedvall, in Symposium on Powder metallurgy, 1954. Special Report no 58. London, The Iron and Steel Institute; 1 fasc. 28 cm.

Sintering and reactivity of solids, by J. ARVID HEDVALL, in Solid State Reactions in Ceramics, 1954; 1 fasc. photocopié 30 cm.

Teori ve Sinaî tatbikat bakimindan solidlerin reaktivitesi, par J. Arvid Hedvall. Istanbul, Sirketi Murettibiye Basimevi, 1955; 1 fasc. 24 cm.

The effects of dissolved or adsorbed inactive gases on the reactivity of oxides, by J. Arvid Hedvall, in Transactions of the british ceramic Society, vol. 55, no 1, 1956. London, William Clowes and Sons Ltd; 1 fasc. 21,5 cm.

Some aspects of the importance of knowledge about the reactivity of solids, by J. Arvid Hedvall, in Suomen Kemistilehti, A 29, 1956; I feuille 25 cm.

Reaktivität der Feststoffe, von J. Arvid Hedvall, in Vakuum-Technik, Heft 5, 1956; I feuille 29,5 cm.

L'influence de l'humidité atmosphérique sur processus de trituration et de séparation dans les solides, par J. Arvid Hedvall, in Bulletin de la Société chimique de France, 1957; I feuille 27 cm.

Dr. Carlos J. Finlay, por Sol Bloom. Prologo por Julio Martinez Paez, in Cuadernos de Historia Sanitaria. Habana, 1959; 1 fasc. 23,5 cm.

Acharya Jagadish Chandra Bose birth Centenary. Vol. XXII, 1958, of the Transactions of the Bose Research Institute Calcutta. Bose Institute; 1 vol. 26 cm.

Les vitamines, par RAOUL LECOQ. Paris, G. Doin, 1959; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Fabre).

Contribution au développement de la Recherche chimique. II. Dictionnaire chimique anglais-français. Mots et locutions fréquemment rencontrées dans les textes anglais et

américains, par RAYMOND CORNUBERT. Deuxième édition revue et augmentée. Paris, Dunod, 1959; 1 vol. 24 cm.

Principes de synthèse organique. Introduction au mécanisme des réactions, par Jean Mathieu, André Allais. Paris, Masson, 1957; 1 vol. 22,5 cm (présenté par M. Charles Dufraisse).

Cahiers de synthèse organique. Méthodes et tableaux d'application, vol. I à V, par Jean Mathieu, André Allais. Préface de Charles Dufraisse. Paris, Masson, 1959; 5 vol. 22,5 cm.

Geologische Diffusionen in kristallisierten Phasen, von Robert Jagitsch, Mats-

GÖRAN ALSSON; 1 fasc. photocopié 25 cm.

Die Bedeutung des magnetischen Zustands für die Aktivität eines Katalysators: Die katalytische Ameisenäurespaltung an einer Kobalt-Palladiumlegierung im Gebiet der magnetischen Umwandlung, von Günther Cohn, in Svensk Kemisk Tidskrift, 52, nr 3, 1940; 1 fasc. photocopié 20 cm.

Extraits de Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar, nº 11, 1942: Untersuchungen über Selbstdiffusion und chemische Umsetzung in festen Stoffen mit Emanation als Indikator, von Robert Jagitsch. — nr 29, 1944: Phänomene der Energiewanderung in unbelebter Materie und bei biochemischen Pozessen, von N. Riehl. — nr 36, 1944: Inaktiva gasers inverkan på keramiska produkters förändring i fuktig Luft, av F. Sandford. — nr 40, 1944: Poröse Stoffe Kennzeichnung, Herstellung und Eigenschaften, von K.-E. Zimens. — nr 48, 1945: Kalkens reaktivitet i pulver-blandningar med kiseldioxid, aluminiumoxid och fältspat, av B. Aggeryd. — nr 2, 1946: Inaktiva gasers inverkan på keramiska produkters åldring i fuktig luft speciellt med Hänsyn till uppkomsten av glasyrspricker, av F. Sandford. — nr 49, 1946 : Inverkan av ramaterialens kornstorlek på glassmältningens förlopp, av Ake Frölich. — nr 58, 1947: Udblomstringer paa Murvaerk, av Kai Bing. — nr 61, 1947 : Zur Kenntnis der Rostbildung des Eisens, von Yrjö Kanko. — nr 66, 1948: Intensity measurements on Zn-Fe-Spinel and its solid solutions with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, by Sven V. Berger. — nr 64, 1948: Tegelundersokningar. Del II, av Claes Hedin. — nr 76, 1948: Ueber die Umsetzung von Steinsalz mit Röstgas, von Robert Jagitsch. — nr 85, 1949: Surface, tension, anomalies, in melts containing lead oxide and boron oxide, by Sölve Carlen. — nr 93, 1950: Tegelundersokninger. Del III, av Folke Sandford. — nr 96, 1950: Electron microscopic examination of the surface of stainless steel by means of oxide replica method, by Tominosuke Katsurai. - nr 119, 1951 : A contribution to the methods of measuring the plasticity, by R. Ahl-Berg. — nr 133, 1953 : Ueber die Entmischung von Grobzerkleinertem Quarz, von Folke Sandford, Stig Fransson. - nr 147, 1954 et nr 162, 1955: The refractoriness of some types of quartz and quartzite. Part I et II, by Folke Sandford, Stig Fransson. - nº 148, 1954: Porstorlek och frostbeständighet hos tegelmaterial, by ORVAR CARLSON. - nr 159, 1955: On the Break-Down of thixotropic materials, by Sven-Eric Dahlgren. — nr 166, 1955 : Undersökning av mullitbildning i Keramiska produkter, av R. P. Hansson. Göteborg, Gumperts Förlag; 22 fasc. 25 cm.

Fehlbauerscheinungen fester Stoffe, untersucht an Manganoxyden nach der Hahnschen Emaniermethode, von Robert Jagitsch, in Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd 44, 1939; 1 fasc. 23 cm.